

Carbene und Carboniumionen der Bornan-Reihe

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Wolfgang Haebler

aus Porto

Marburg 1967

Carbene und Carboniumionen der Bornan-Reihe

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

 vorgelegt von

Wolfgang Haebler

aus Porto

Marburg 1967

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg /Lahn als Dissertation angenommen am: 12. 6. 1967

Tag der mündlichen Prüfung: 28. 6. 1967

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Kirmse

Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung	1
2.	Reaktionen des Bornylkations	2
2.1.1.	Solvolysen am Norbornylsystem	2
2.1.2.	Desaminierungen am Norbornylsystem	5
2.2.	Problemstellung	8
2.3.	Reaktionen und Ergebnisse	8
2.3.1.	Erzeugung von Kationen im basischen Bereich	8
2.3.2.	Belichtung von Camphertosylhydrazon in Methanol/Na-Methylat und in 1.2-Dimethoxyäthan/NaOH/H ₂ O	9
2.3.3.	Oxidation von Campherhydrazon mit HgO in Methanol/Na-Methylat und in 1.2-Dimethoxyäthan/NaOH/H ₂ O	12
2.4.	Bildungsmöglichkeiten der Reaktionsprodukte	12
2.4.1.	Bildung von Tricyclen und Camphen	12
2.4.2.	Bildung von Alkoholen und Äthern	13
2.4.2.1.	Bildung von Isobornyl- und Bornylderivaten	13
2.4.2.2.	Bildung von umgelagerten Alkoholen und Äthern	16
2.5.	Zusammenfassung	21
3.	Reaktionen des 1-Apocamphylcarbens u. Carboniumions	22
3.1.	Problemstellung	22
3.2.	Reaktionen und Ergebnisse	22
3.2.1.	Photolytische Zersetzung von 10-Diazocamphan in THF	23
3.2.2.	α -Eliminierung beim 10-Chlorcamphan	24
3.3.	Bildungsweise der Reaktionsprodukte	25
3.3.1.	Erklärung für das Ausbleiben der CH-Einschiebung	25
3.3.2.	Protonierung als Ausweichreaktion	27
3.3.3.	Reaktion mit Sauerstoff als Ausweichreaktion	30
3.3.4.	Wasserstoffabstraktion als Ausweichreaktion	31
3.4.	Belichtung von 10-Diazocamphan in Gegenwart von Olefinen	32
3.5.	Zusammenfassung	34

	Seite
4. Experimenteller Teil	35
4.1.1. Darstellung von Bornylharnstoff	35
4.1.2. Versuche zur Darstellung von Nitroso-Bornylharnstoff	35
4.1.3. Darstellung von Camphertosylhydrazon	35
4.1.4. Darstellung von Campherhydrazon	36
4.1.5. Belichtung und Oxidation	36
4.1.6. Desaminierung von Bornylamin	39
4.1.7. Gaschromatographie	40
4.1.8. Darstellung der Vergleichssubstanzen	41
4.1.8.1. Darstellung von Camphenhydrat	41
4.1.8.2. Darstellung von Camphenhydratmethyläther	41
4.1.8.3. Darstellung von Methylcamphenilol	42
4.1.8.4. Darstellung von Methylcamphenilolmethyläther	43
4.1.8.5. Darstellung von endo-Fechnol	43
4.1.8.6. Darstellung von Terpeneolmethyläther	44
4.1.8.7. Solvolysen von Camphenhydrochlorid	44
4.1.8.8. Oxidation von Fenchonhydrazon	45
4.1.8.9. Solvolyse von Fenchylchlorid	47
4.2.1.1. Darstellung von 10-Camphylnitrosoharnstoff	47
4.2.1.2. Darstellung von 8'8-Dimethyl-1-Methoxy-bicyclo- [3.2.1]-octan und 8'8-Dimethyl-1-Methoxy-bicyclo- [2.2.2]-octan	49
4.2.1.3. Darstellung von 10-Methoxycamphan	51
4.2.1.4. Darstellung von 10-Diazocamphan	51
a) aus 10-Camphylnitrosoharnstoff	51
b) durch thermische Zersetzung des Li-Salzes des Apocamphan-1-aldehydotosylhydrazon	52
4.2.2. Belichtungen	52
4.2.2.1. In Tetrahydrofuran	52
4.2.2.2. In Isobutylen und 2-Methyl-buten-2	55
4.2.3.1. Darstellung von Apocamphan-1-aldehyd	55
4.2.3.2. Darstellung des Tosylhydrazons des Apocamphan-1- aldehyds	56
4.2.3.3. Darstellung von Camphan	56

	Seite
4.2.3.4. Darstellung von 10-Hydroxycamphan	56
4.2.3.5. Darstellung von 10-Chlorcamphan	57
4.2.3.6. Darstellung von 10-Bromcamphan	57
4.2.4.1. Acetolyse von 10-Chlorcamphan	58
4.2.4.2. Darstellung von 10-Acetoxycamphan	58
4.2.5. Umsetzungen des 10-Chlorcamphans	59
Literaturverzeichnis	62

1. Einleitung

Die charakteristischen Reaktionen der Bornylderivate sind die Skelett-Umlagerungen in andere bicyclische Systeme, die Ringaufspaltungen zu monocyclischen oder Ringschlüsse zu tricyclischen Systemen. Die Bildung einer Vielzahl von Produkten aus jeder Umsetzung macht dieses System in Bezug auf sein stereochemisches Verhalten während den Reaktionen äußerst interessant.

In dieser Arbeit soll das reaktive Verhalten des Bornylkations und des 1-Äpocamphylcarbens und -carboniumions untersucht werden.

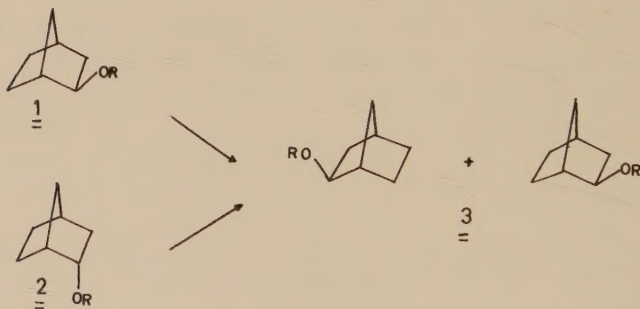
2. Reaktionen des Bornylkations

Die von MEERWEIN und van EMSTER ^{1,2)} erstmals untersuchte Umlagerung von Camphenhydrochlorid in Isobornylchlorid wurde von NEVELL, de SALLAS und WILSON ³⁾ über ein mesomeres, verbrücktes Kation formuliert. Dieses entsprach nicht den klassischen Vorstellungen, aber es erklärt die hohe Geschwindigkeit und Stereoselektivität der Reaktion.

Anhand des Norbornylkations als Modellsystem sind eingehende Untersuchungen durchgeführt worden, um die Reaktionsmöglichkeiten der bicyclischen Kationen zu studieren. ^{4,5,6)}

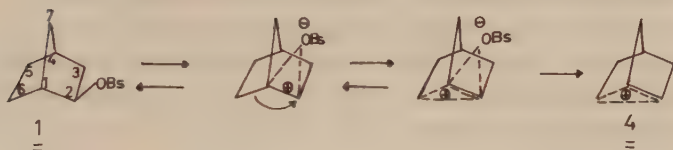
2.1.1. Solvolysen am Norbornylsystem

Solvolysen sowohl von exo- (1) wie endo-2-Norbornylderivaten (2) (Tosylaten oder Brosylaten) in Essigsäure ergeben stets weitgehend umgelagerte exo-2-Norbornylacetate (3).

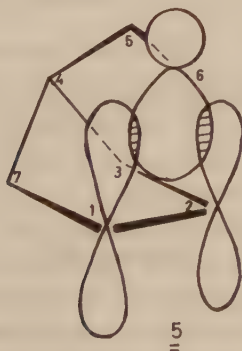


Auffallend ist dabei das Ausbleiben der Bildung von endo-Produkten und der außergewöhnlich schnelle Verlauf der Solvolysen der exo-Derivate. WINSTEIN und TRIFAN ^{7,8,9} erklären den Verlauf der Reaktion damit, daß sich mit der solvolytischen Abspaltung des Brosylatrestes aus dem exo-2-Norbornylbrosylat (1) ein symmetrisches ver-

brücktes Kation (4) bildet. Dieses entsteht synchron mit der Entfernung des Substituenten in Richtung der exo-Bindung durch einen nukleophilen Angriff der Elektronen der σ -Bindung C_6-C_1 auf C_2 . Damit wird gleichzeitig die Brosylatabspaltung ungewöhnlich beschleunigt.



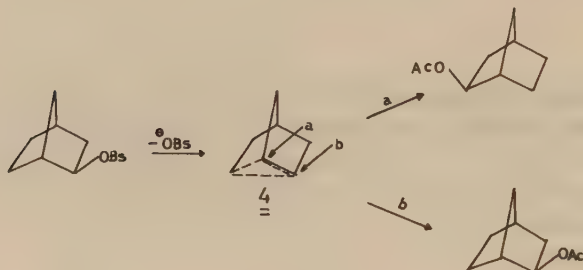
Nach einem Vorschlag von STREITWIESER ⁴⁾ liegen in dem so entstandenen Norbornylkation ausgeprägte Teil- σ -Bindungen zwischen C_6-C_1 und C_6-C_2 vor. Diese bilden sich durch Überlappung eines sp^3 -Orbitals des C_6 -Atoms mit den beiden p-Orbitalen von C_1 und C_2 , die sich überdies zu einer Teil- π -Bindung zwischen C_1 und C_2 überlappen (5).



Eine solche positiv geladene, in ihren Bindungsverhältnissen außergewöhnliche Zwischenstufe ist nach Auffassung von G.D. SARGENT ⁶⁾

durchaus existent. Durch internukleare Verdrehung im Molekülgerüst und die Möglichkeit einer Ladungsdelokalisierung mittels der von STREITWIESER postulierten Mehrzentrenatomorbital-Überlappung wird ein Energieminimum erreicht. Dabei braucht die positive Ladungsdichte nicht symmetrisch verteilt zu sein.

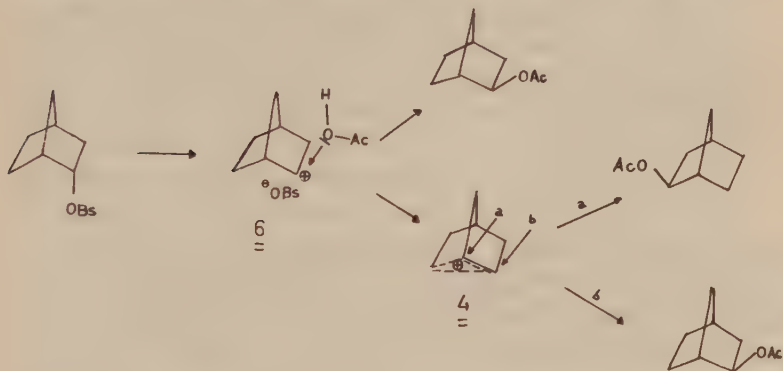
Anhand dieser grundlegenden Postulate formuliert man, daß der nukleophile Angriff auf das verbrückte Kation (4) nur von der Rückseite her an einem der an den Mehrzentrenatomorbitalen beteiligten Atome erfolgen kann. Daraus ergibt sich das ausschließliche Entstehen von *exo*-Produkten. ^{4,10,11)}



Während sich aus den *exo*-Norbornylderivaten bei der Solvolyse das verbrückte Kation (4) synchron mit der Ionisierung bildet, ist dies bei den *endo*-Derivaten nicht möglich. Ein direkter nukleophiler Angriff der π -Bindung C_6-C_1 auf C_2 kann aus stereoelektronischen Gründen nicht stattfinden. Eine vergleichbare Beteiligung der - Bindung C_1-C_7 wäre denkbar. Dies würde jedoch eine weitere Erhöhung der Spannung des schon hochgespannten Systems mit sich bringen. ⁴⁾

Die Solvolyse von *endo*-Norbornylderivaten führt daher im ersten Schritt zu einem klassischen, nicht energiebegünstigten, solvatisierten Kation und verläuft daher mit "normaler" Geschwindigkeit. Das klassische Kation (6) kann entweder direkt mit einem Lösungsmittelmolekül der Solvathülle reagieren oder - und dies geschieht

in stärkerem Maße - sich zu dem energiebegünstigten verbrückten Kation (4) umlagern. Im letzteren Fall ist wiederum nur die Bildung von exo-Produkten möglich. Im klassischen Kation (6) ist die endo-Seite durch den austretenden Substituenten abgeschirmt, so daß auch auf diesem Wege vorwiegend exo-Produkte entstehen.⁷⁻⁹⁾

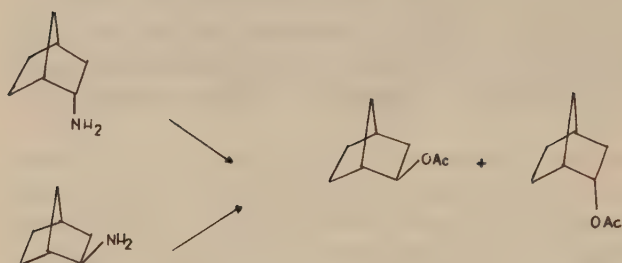


Wenn die Ausgangssubstanz optisch aktiv war, sind die über das verbrückte Kation (4) erhaltenen Produkte racemisch. Aus dem klassischen Kation (6) entstehen dagegen die optisch reinen exo-Epimeren.⁹⁾

Würde sich das klassische Kation (6) auch bei der Solvolyse des exo-Brosylats primär bilden, so sollte aufgrund der exo-Abschirmung durch den austretenden Substituenten zumindest etwas endo-Reaktionsprodukt entstehen.

2.1.2. Desaminierungen am Norbornylsystem

Endo- und exo-2-Norbornylamin liefern bei der Desaminierung in Essigsäure endo- und exo-Acetate. Aus den beiden isomeren Aminen entstehen die exo- und endo-Reaktionsprodukte etwa im gleichen Verhältnis.¹²⁾



COFFEY ¹³⁾ formulierte deshalb für beide Reaktionen eine gemeinsame Zwischenstufe. BERSON ¹⁴⁾ konnte jedoch feststellen, daß gewisse Unterschiede in bezug auf den Racemisierungsgrad der gebildeten Acetate bestanden, wenn er optisch aktive Amine verwendete:

- a) Endo-Amin ergab etwa die doppelte Menge endo-Acetat wie exo-Amin.
- b) Die Konfigurationserhaltung war größer bei den exo-Acetaten, die aus endo-Aminen hervorgingen.
- c) Die entstandenen endo-Acetate waren optisch rein.

Tabelle 1

Produkt	aus exo-Epimeren		aus endo-Epimeren	
	rel. Ausb. %	opt.Reinheit %	rel.Ansbeute %	opt.Reinh. %
endo-Acetat	2	100	5	90
exo-Acetat	98	12	95	18

Dieser Tatbestand läßt sich folgendermaßen erklären: Während des Desaminierungsprozesses entsteht zunächst ein endo-(7) bzw. exo-Diazoniumion(8).

2.2. Problemstellung

Während bei der Desaminierung von exo-Norbornylaminen zum überwiegenden Teil sofort das nichtklassische Kation (4) entsteht, sollte bei der Reaktion von endo-Aminen auf jeden Fall primär das klassische Kation (6) entstehen. Trotzdem geht auch in diesem Fall der größte Teil der Reaktionsprodukte aus dem nichtklassischen Kation (4) hervor. Die Substitutionsgeschwindigkeit des primär entstandenen klassischen Kations (6) ist anscheinend gering gegenüber seiner Isomerisierungsgeschwindigkeit. Die Frage ist, ob man durch Erhöhung der Substitutionsgeschwindigkeit das Auftreten des nichtklassischen Kations (4) zurückdrängen kann.

2.3. Reaktionen und Ergebnisse

2.3.1. Erzeugung von Kationen im basischen Bereich

Man kann sich vorstellen, daß die Konkurrenz zwischen Isomerisierung und Substitution zugunsten der Substitution verschoben werden kann, wenn die Konzentration an nukleophilen Partnern erhöht wird. Als Reaktionspartner dienen das Lösungsmittel und das Lösungsmittelanion. Das Anion ist allgemein ein guter, das neutrale Lösungsmittel ein vergleichsweise schwach nukleophiler Partner. Damit nun eine genügende Anzahl an nukleophilen Reaktionspartnern für das klassische Kation vorhanden ist, mußte die Reaktion im alkalischen Medium durchgeführt werden, wo das Lösungsmittelanion in hoher Konzentration vorliegt. Es stellt sich nun das Problem, in alkalischem Milieu die entsprechende kationische Zwischenstufe zu erzeugen. Desaminierungen von Aminen mit salpetriger Säure scheiden aus. Solvolysen sind langsame Reaktionen, das entstehende Kation ist gut solvatisiert und relativ energiearm und daher langlebig, so daß eine Isomerisierung erfolgreich mit einer Substitution konkurrieren kann. Auch eine alkalische Solvolyse ist deshalb nicht geeignet.

Erfolgsversprechend für die Lösung dieses Problems schien die Protonisierung der entsprechenden Diazoverbindung, die auch in stärker basischem Milieu noch eintreten sollte.¹⁵⁾ Sie führt zu einem Diazo-

niumion, das mit dem in einer Diazotierung entstandenen Diazoniumion identisch ist.

Statt des Norbornylsystems wurde in dieser Arbeit das Bornylsystem gewählt. Eine Umlagerung dieses Moleküls gibt sich durch die veränderte Stellung der Methyl-Gruppen zu erkennen, so daß sich die Bestimmung der optischen Reinheit der Endprodukte zur Aufklärung des Reaktionsablaufs erübrigt. Da die Reaktionen im alkalischen Bereich ablaufen, braucht man eine nachfolgende Isomerisierung der Endprodukte nicht zu befürchten.

Die alkalische Spaltung von Alkyl-nitroso-harnstoffen führt zu Diazoverbindungen.^{15,32)} Es ist jedoch bekannt, daß Nitrosoharnstoffe mit sekundären Alkylresten schwer oder gar nicht zugänglich sind. So konnte auch der 2-Camphylnitrosoharnstoff nicht isoliert werden. Als Möglichkeit zur Darstellung des 2-Diazocamphans wurden daher zwei andere Wege eingeschlagen.

- a) Die Belichtung des Camphertosylhydrazons in alkalischem Medium.
- b) Die Oxydation des Campherhydrazons in alkalischem Medium mit HgO.

2.3.2. Belichtung von Camphertosylhydrazon in Methanol/Natrium-Methylat und in 1-2 Dimethoxyäthan/NaOH/H₂O

Bei dieser Reaktion erfolgt als erster Schritt die Abspaltung des am Stickstoff gebundenen Protons des Tosylhydrazons (9) durch die vorhandene Base,¹⁷⁾ worauf die Lichtenergie die Aufspaltung der Molekel in ein Sulfinat-anion und die Diazoverbindung (10) bewirkt.

Angrund der Mesomerie der Diazoverbindung ist das der Stickstoffgruppe benachbarte C-Atom nukleophil. Mit Protonen aus dem Lösungsmittel reagiert es zu einem Diazoniumion, aus dem das gesuchte Kation entsteht. Die Ergebnisse dieser Reaktionen sind in Tabelle 2 enthalten.

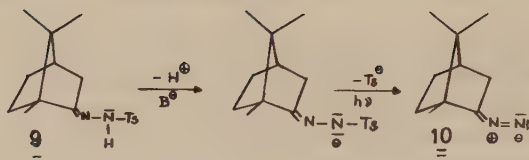


Tabelle 2

Reaktionsprodukte (rel. Ausbeute)

Belichtung von
Camphertosylhy-
drazon

	 11 =	 12 =	 13 =	 14 =	 15 =	 16 =	 17 =	18 =
in HOCH ₃ /NaOCH ₃	20.0	31.3	1.0	0.6	36.5	2.1		8.5
in DMA/NaOH/H ₂ O	41.6	27.6	0.8	0.5	23.4	2.3	Spur	3.2

Oxydation von
Campherhydrazon

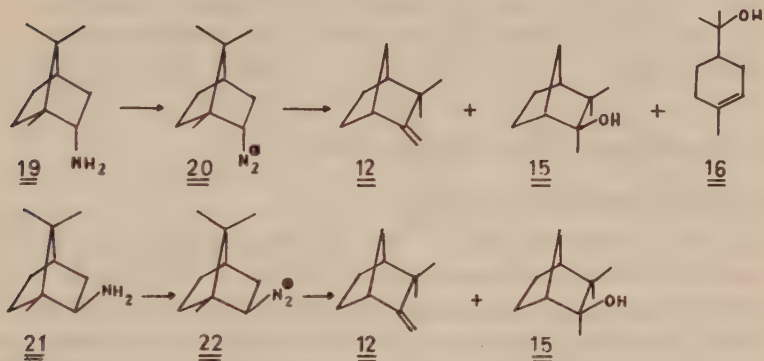
in HOCH ₃ /NaOCH ₃	13.2	47.2	0.8	0.4	27.0	4.5		6.7
in DMA/NaOH/H ₂ O	48.0	17.2	0.9	0.5	23.4	3.9	0.7	4.5

Desaminierung
von Bornylamin

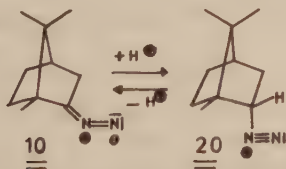
Spur	17.2	0.9	0.7	64.5	11.1			5.2
------	------	-----	-----	------	------	--	--	-----

Aus dem 2-Diazocamphan (10) kann je nach der Angriffseite des Protons das Bornyl- oder Isobornyldiazoniumion entstehen. Wie HÜCHEL ¹⁹⁾ zeigten konnte und auch eigene Kontrollversuche bestätigten, entsteht bei

der Desaminierung von Bornylamin (endo) über die Zwischenstufe des Bornyldiazoniumions neben Camphen (12) und Camphenhydrat (15) Terpeneol (16), während aus Isobornylamin (exo) über das Isobornyldiazoniumion nur Camphen (12) und Camphenhydrat (15) entstehen.



Obwohl mehrere Autoren (20,21,38) darauf hinweisen, daß im Bornan-system ein *exo*-Angriff wegen der geminalen Methylgruppen an C₇ äußerst schwierig ist, muß man für die in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen aufgrund des entstandenen Terpeneols annehmen, daß die Protonierung der intermediär auftretenden Diazoverbindung (10) weitgehend in *exo*-Stellung erfolgt.



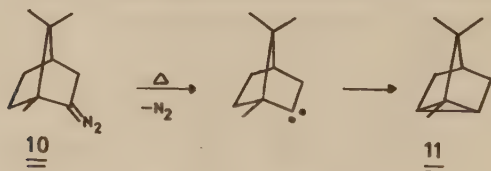
2.3.3. Oxidation des Campherhydrazons mit HgO in Methanol/Natrium Methylat und in 1,2-Dimethoxyäthan/NaOH/H₂O

Bei der Oxidation von Campherhydrazon mit HgO entsteht intermediär ebenfalls 2-Diazocamphan (10)^{1,16}). Da auch bei dieser Reaktionsanordnung Terpeneol als Reaktionsprodukt gefunden wurde, sollte die Protonierung entsprechend wie bei der Tosylhydrazonspaltung neben dem Isobornyldiazoniumion (22) hauptsächlich zum Bornyldiazoniumion (20) führen.

2.4. Bildungsmöglichkeiten der Reaktionsprodukte

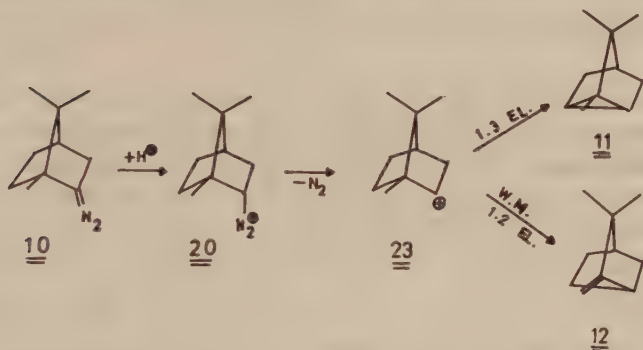
2.4.1. Bildung von Tricyclen und Camphen

Die BAMFORD-STEVENSON-Reaktion¹⁷⁾ des Camphertosylhydrazons (9)^{18, 23-25}) sowie die Oxidation des Campherhydrazons mit HgO^{1,16,22}) ist von mehreren Autoren in Bezug auf die dabei entstehenden Kohlenwasserstoffe untersucht worden. Die Autoren kommen zu dem Ergebnis, daß das Verhältnis Tricyclen/Camphen von der Temperatur, Basenkonzentration und besonders der Basenstärke abhängt. Basenkonzentrationen über 2 Äquivalente erhöhen die Ausbeute an Tricyclen (11) bis zu 90 %. Der Verlauf der Reaktion wird durch eine 1,3-Einschiebung des aus 2-Diazocamphan (10) durch N₂-Abspaltung entstandenen Carbens erklärt: 25)



Durch Erniedrigung der Basenkonzentration tritt als Konkurrenzreaktion zur direkten Abspaltung des Stickstoffs die Protonierung der Diazoverbindung (10) ein. Auch aus dem Diazoniumion (20) kann nach er-

folgt N_2 -Abspaltung Tricyclen durch 1,3-Eliminierung entstehen. Daneben erhält man aus dem Kation (23) Camphen (12) durch WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung mit anschließender 1,2-Eliminierung: ²⁵⁾



Bei den in dieser Arbeit angewandten Basenkonzentrationen von 1 bis 2 Äquivalenten entstand bis zu 47 % Camphen, das nur aus dem Bornylkation (23) hervorgehen kann. Während das Camphen ein Kriterium für das Auftreten einer kationischen Zwischenstufe ist, kann das bis zu 48 % erhaltene Tricyclen sowohl aus dem Kation (23) als auch aus dem Carben entstanden sein. Die Verwendung von Methanol/Methylat als Reaktionsmedium bringt im Vergleich zu Dimethoxyäthan/ $NaOH/H_2O$ eine Erhöhung der Ausbeute an Substitutionsprodukten mit sich, was im Einklang mit der größeren Nukleophilie des Methylations gegenüber dem Hydroxylion steht.

2.4.2. Bildung von Alkoholen und Äthern

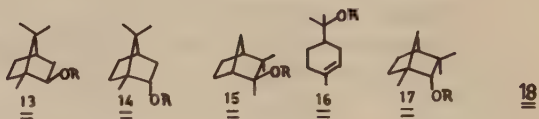
2.4.2.1. Bildung von Isobornyl- und Bornylderivaten

Wird das aus dem Bornyl- (20) oder Isobornyldiazoniumion (22) entstandene Bornylkation (23) am selben C-Atom nukleophil substituiert, das die Diazoniumgruppe trug, so erhält man in wässrigem Medium Borneol (14) und Isoborneol (13) oder die entsprechenden Methyläther, wenn Methanol/Methylat als Reaktionsmedium vorliegt. Um einen über-

blick zu erhalten, sind in Tab. 3 die als Reaktionsprodukte erhaltenen Alkohole und Äther in relativen Ausbeuten zusammengestellt:

Tabelle 3

Belichtung von
Camphertosylhydrazon

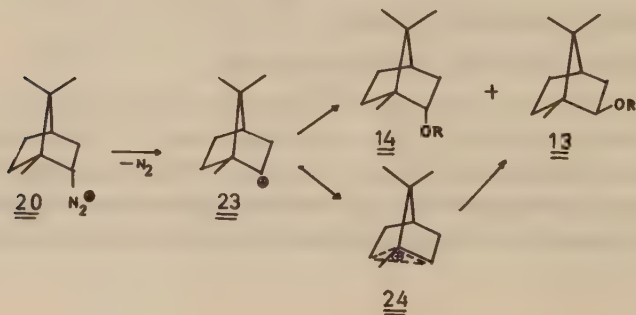


in $\text{HOCH}_3/\text{NaOCH}_3$	2.1	1.1	75.0	4.3		17.5
in $\text{DMA}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$	2.75	1.6	76.0	7.3	Spur	10.1

Oxidation von
Campherhydrazon

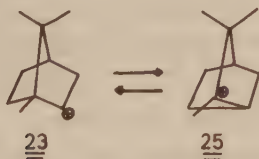
in $\text{HOCH}_3/\text{NaOCH}_3$	2.0	1.0	68.0	11.2		17.0
in $\text{DMA}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$	2.6	1.5	69.0	11.2	2	13.2

Die Bornylderivate (endo) (14) können, wie der eingangs diskutierte Mechanismus zeigt, nur durch direkte nukleophile Substitution des klassischen Bornylkations (23) entstanden sein, während sich die Isobornylderivate (exo) (13) sowohl aus dem klassischen (23) als auch aus dem nichtklassischen (24) Bornylkation bilden können. ²⁶⁾



Isobornyl- und Bornyl-derivate wurden in einem Verhältnis von etwa 2:1 gefunden. Auch bei der Desaminierung des Bornylamins (19) traten beide Produkte in dieser Größenordnung auf, wie Tab. 2 zeigt, während die Desaminierung von Norbornylamin ein exo:endo-Verhältnis von ca. 6:1 ergibt.¹⁴⁾ Der Unterschied könnte folgendermaßen gedeutet werden:

- 1) Der exo-Angriff am C₂-Atom ist sowohl im klassischen (23) als auch im nichtklassischen Bornylkation (24) durch die geminalen Methylgruppen an C₇ erschwert.^{21,27,38)} Während bei der Protonierung des Diazocampfers ein exo-Angriff des räumlich relativ kleinen Protons nicht sehr beeinträchtigt wird, sind die hier reagierenden nukleophilen Partner offenbar zu voluminös für eine ausgeprägtere exo-Substitution.
- 2) Falls aus dem klassischen Bornylkation (23) ein nichtklassisches Bornylkation (24) entsteht, erlaubt dieses keine symmetrische Verteilung der positiven Ladung zwischen C₁, C₂ und C₆. Das C₁-Atom trägt als tertiäres C-Atom den Hauptanteil der positiven Gesamtladung des Moleküls und wird daher vorzugsweise nukleophil substituiert. Das Gesagte gilt ebenfalls, wenn das klassische Bornylkation (23) mit dem klassischen Camphenilylkation (25) in einem Gleichgewicht steht. Das Gleichgewicht sollte zugunsten des Camphenilylkations verschoben sein, so daß aus letzterem die Hauptmenge der Substitutionsprodukte entsteht.



Beide Effekte erklären den Rückgang der Ausbeute an nicht umgelagerten exo-Substitutionsprodukten und den gleichzeitigen Anstieg an umgelagerten Substitutionsprodukten.

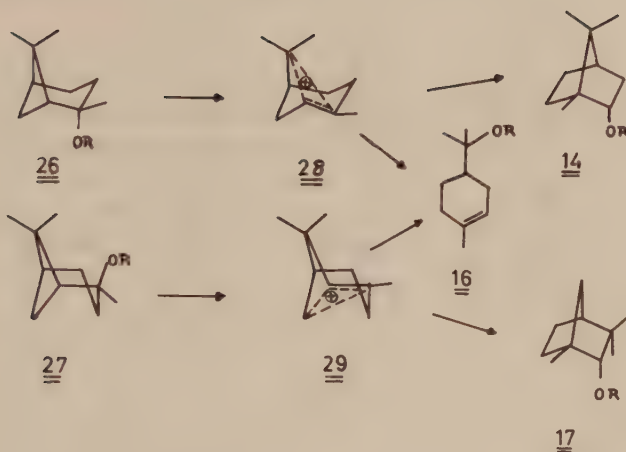
2.4.2.2. Bildung der umgelagerten Alkohole und Äther

Camphenhydrat (15 R=H) und Camphenhydratmethyläther (15 R= CH₃) entstehen in einer relativen Ausbeute von 70 - 75% und bilden den Hauptanteil der Substitutionsprodukte. Das völlige Fehlen der endo-Substitutionsprodukte Methylcamphenilol und Methylcamphenilol-methyläther, die aus einem klassischen Kation (25) durchaus entstehen sollten, zeigt an, daß die Camphenhydratderivate (15) ausschließlich aus dem nichtklassischen Bornylkation (24) hervorgehen. Diese Ergebnisse stimmen mit den bei der Desaminierung von optisch aktiven Norbornylaminen ¹⁴⁾ erhaltenen Resultaten gut überein.

Ein Kontrollversuch, bei dem Camphenhydrochlorid (exo) mit DMÄ/NaOH/H₂O bzw. HOCH₃/NaOCH₃ umgesetzt wurde, ergab ausschließlich Camphenhydrat (15) bzw. Camphenhydratmethyläther (15). Dieses Ergebnis bestätigt die Folgerung, daß die Camphenhydratderivate Substitutionsprodukte des nichtklassischen Bornylkations sind. ²⁶⁾

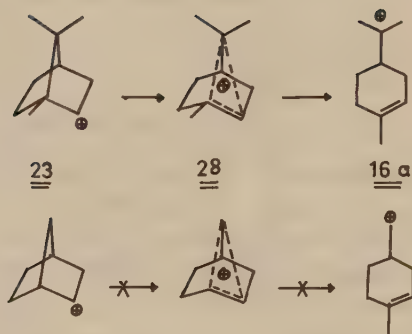
Bei der Solvolyse von cis-Methylnopinol (26) und trans-Methylnopinol (27) -derivaten entsteht neben Borneol (endo) (14) und α-Fenchol (endo) (17) Terpeneol (16). ²⁸⁾ Die Bildung dieser Produkte soll über die verbrückten Kationen (28) und (29) erfolgen. ^{28,29)} Während ein Entstehen von Terpinylderivaten aus dem nichtklassischen Kation (29) nicht unbedingt einleuchtend ist, scheint ihre Bildung aus dem Kation (28) vernünftig.

Ein verbrücktes Kation analog (28) formuliert auch WINSTEIN ²⁸⁾, um das Entstehen geringer Mengen Apoterpeneol aus Apobornylbrosylaten (endo) zu begründen.

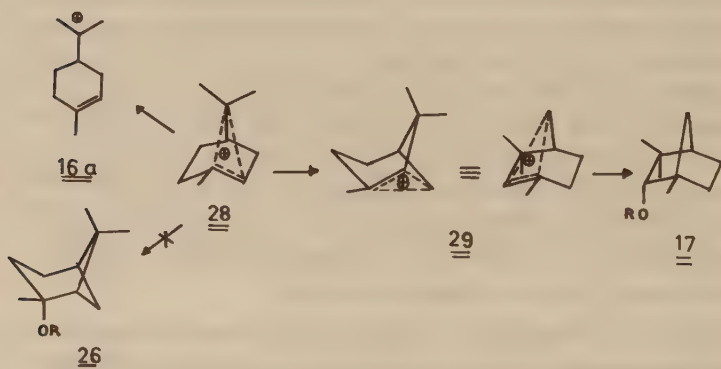


Die Bildung von Terpeneol (16 R=H) und Terpeneolmethylläther (16 R=CH₃), die in dieser Arbeit beobachtet wurde, kann analog der WINSTEIN'schen Formulierung erklärt werden.³³⁾ Offenbar ist die Beteiligung des C₇-Atoms zur Bildung des nichtklassischen Kations (28) aus dem primär entstandenen klassischen Bornylkation (23) unter Erhöhung der Ringspannung in gewissem Maße möglich. Der Unterschied zum C₁-C₆-C₂ Molekular-Orbital liegt in der geringen π -Überlappungsgüte des C₇-sp³-Orbitals im Vergleich zu C₆. Sie verhindert bei der Desaminierung von endo-Norbornylamin das Auftreten von Norterpeneol.³⁰⁾ Durch die zweifache Methylsubstitution an C₇ im Bornylsystem kann anscheinend die zur Erhöhung der Ringspannung im Kation (28) benötigte Energie teilweise ausgeglichen werden.

Es wäre nun denkbar, daß aus dem Kation (28) neben Terpeneol sich auch cis-Methylnopineol (26) und die entsprechenden Äther bilden könnten. Diese Produkte konnten jedoch nicht nachgewiesen werden. Das Kation (28) scheint zu energiereich und damit kurzlebig zu sein, um substituiert werden zu können.



Andererseits traten sehr geringe Mengen endo-Fenchol (17) auf. Sie geben zu der Vermutung Anlaß, daß sich das nichtklassische Kation (28) leichter in das nichtklassische Kation (29) umwandelt, als es mit nukleophilen Partnern zu cis-Methylnopinolderivaten (26) reagiert.



Auf das nichtklassische Kation (29) kann nur endo-Angriff erfolgen. Die daraus entstehenden Produkte sind endo-Fenchyllderivate (17).^{28,31)}

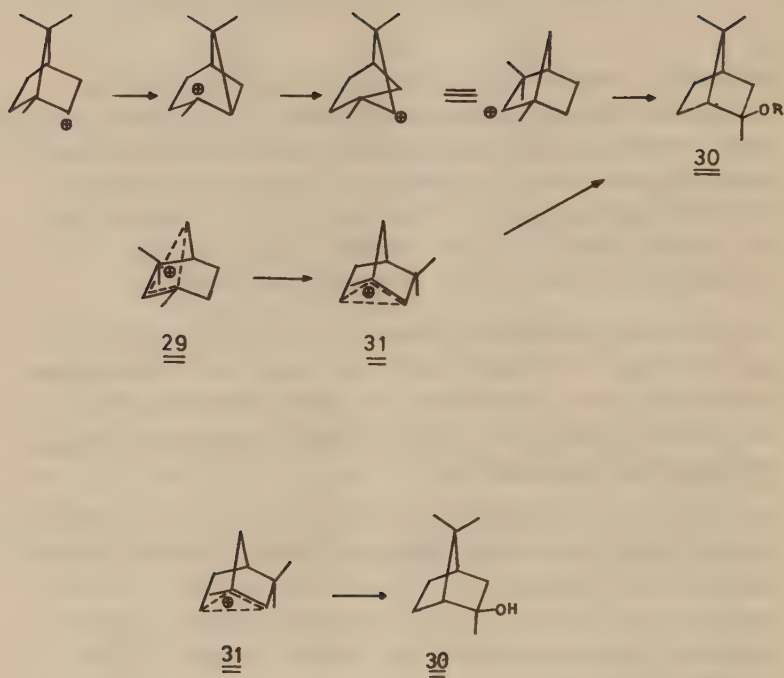
Die Tatsache, daß das nichtklassische Kation (28) auch unter den hier angewandten günstigen Bedingungen nicht durch nukleophile Reaktionspartner abgefangen werden kann, andererseits aber nach seinem Entstehen zu einer raschen Umlagerung in die energieärmeren Zwischenstufen, das Kation 29 und das Terpinylkation (16a), fähig ist, legt die Vermutung nahe, daß es sich beim Kation (28) nicht um eine Zwischenstufe, sondern um einen Übergangszustand handelt.

Unter den Reaktionsprodukten befand sich noch ein weiterer Alkohol bzw. Äther (18). Die Retentionszeit des Alkohols im Gaschromatogramm stimmte zwar mit der Retentionszeit von Methylcamphenilol überein, der unbekannte Äther jedoch besaß eine andere Retentionszeit als Methylcamphenilolmethylläther.

Bei entsprechenden Umsetzungen entstanden stets die gleichen Äther und Alkohole, deren Peaks im Gaschromatogramm einander zugeordnet werden konnten. Da der unbekannte Alkohol dem unbekannten Äther zugeordnet werden mußte und dieser mit Methylcamphenilolmethylläther nicht identisch war, wurde angenommen, daß der unbekannte Alkohol (18 R=H) kein Methylcamphenilol ist.

Als Struktur des unbekannten Produkts (18) könnte Fenchonhydrat (30) bzw. Fenchonhydratmethylläther in Frage kommen, die man sich auf folgendem Wege (s. S. 20) entstanden denken kann.

Bei der Solvolyse von α -Fenchylchlorid sowie der Oxidation von Fenchonhydrazon, die zur Kontrolle analog zu den beschriebenen Umsetzungen durchgeführt wurden, sollte über das nichtklassische Fenchylkation (31) als Hauptsubstitutionsprodukt das Fenchonhydrat (30) bzw. Fenchonhydrat-methylläther entstehen.



Beide Reaktionen ergaben jedoch keine eindeutigen Ergebnisse. Lediglich endo-Fenchol konnte identifiziert werden. Ein Produkt, dessen Retentionszeit mit der des unbekannten Alkohols bzw. Äthers (18) identisch war, konnte nicht gefunden werden, so daß das Fenchonhydrat als Struktur dieses Alkohols ausgeschlossen scheint.

2.5. Zusammenfassung

Durch die Belichtung von Camphertosylhydrazon im basischen Milieu entsteht 2-Diazocamphan und durch dessen Protonierung das Bornylkation.

Da im alkalischen Bereich eine Isomerisierung der Endprodukte nicht möglich ist, waren die durchlaufenen Zwischenstufen an den entstandenen Produkten direkt zu erkennen.

Konkurrierend mit der Protonierung verläuft die durch Lichtenergie bewirkte Zersetzung des 2-Diazocamphans zu dem entsprechenden Carben, welches durch 1,3-Einschiebung Tricyclen liefert.

Das durch Protonierung des 2-Diazocamphans gebildete Diazoniumion war identisch mit dem, das aus den Desaminierungsreaktionen des Bornylamins entstand. Die Protonierung verlief demnach vorwiegend durch einen exo-Angriff des Protons auf das 2-Diazocamphan.

Das durch N_2 -Abspaltung erzeugte Bornylkation vermochte folgendermaßen zu reagieren:

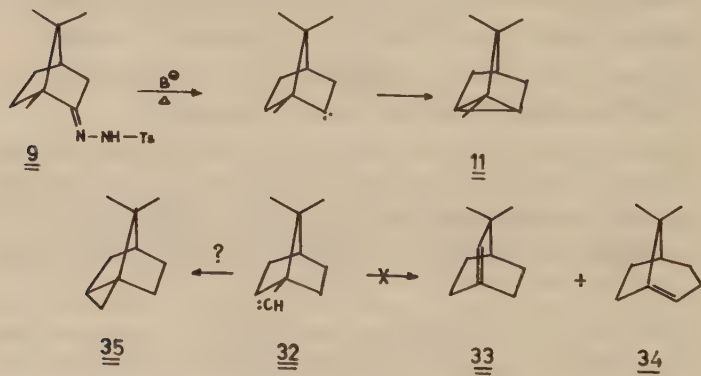
- a) durch 1,3-Eliminierung zu Tricyclen und durch WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung mit anschließender 1,3-Eliminierung zu Camphen,
- b) in sehr geringem Maße mit nukleophilen Partnern zu Bornyl- und Isobornylderivaten, als klassisches Carboniumion;
- c) unter Bildung von umgelagerten, ausschließlich exo-substituierten Produkten (Camphenhydratderivaten), als nichtklassisches Carboniumion mit Delokalisierung der C_1-C_6 σ -Bindungselektronen. Diese Verbindungen stellen den Hauptanteil (ca. 70 %) der Substitutionsprodukte dar;
- d) unter Bildung von Terpinyl- und endo-Fenchylderivaten, aus einem durch Beteiligung der C_1-C_7 σ -Bindungselektronen entstandenen Übergangszustand, welcher sich durch Ringaufspaltung zum tertiären Terpinylkation oder - in geringerem Maße - zum nichtklassischen Fenchylkation stabilisiert.

3. Reaktionen des 1-Apocamphylcarbens und -Carboniumions

3.1. Problemstellung

Aufgrund der bekannten thermischen und photolytischen Zersetzung des Camphertosylhydrazons (9) ^{18,23-25}) in alkalischen aprotischen Lösungsmitteln, die über eine Carbenzwischenstufe Tricyclen (11) liefert, lag die Frage nahe, wie ein Carben, welches sich am Brückenkopf des 7.7-Dimethyl-Norbornans (32) befindet, zu reagieren vermag.

Da die BREDT'sche Regel ³⁴⁾ bei den Systemen der Bornan- und Pinanreihe sowie in ähnlich konstituierten Verbindungen die Ausbildung von Doppelbindungen am Brückenkopf nicht zuläßt, ist ein olefinisches Umlagerungsprodukt (33) oder (34) aus der Carbenreaktion nicht zu erwarten. Eine intramolekulare Einschiebung aber zum 8.8-Dimethyl-tricyclo[3.2.1.0.(1.3)]-octan (35) wäre grundsätzlich denkbar, wobei die Frage interessant ist, ob die Bredt'sche Regel, welche ursprünglich nur für Doppelbindungen entwickelt wurde, sinngemäß auch auf Cyclopropane ausgedehnt werden kann.



3.2. Reaktionen und Ergebnisse

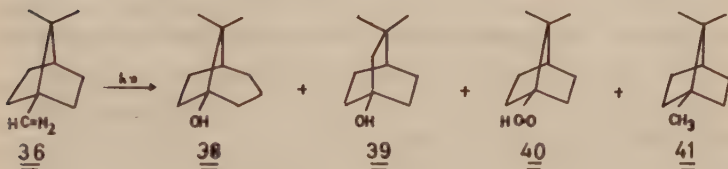
Als Ausgangsstoffe für die Carbenherzeugung dienten sowohl 10-Diazo-

camphan (36), wie auch 10-Chlorcamphan, welche beide, das erste durch photolytische Zersetzung, das zweite durch α -Eliminierung, das gewünschte Carben liefern sollten.

3.2.1. Photolytische Zersetzung von 10-Diazocamphan in THF

10-Diazocamphan (36) wurde durch alkalische Spaltung von 10-Camphyl-nitrosoharbstoff in Tetrahydrofuran erzeugt und diese Lösung belichtet. Dabei bildeten sich folgende Produkte:

8.8-Dimethyl-bicyclo[3.2.1]-octanol-1 (38), 8.8-Dimethyl-bicyclo[2.2.2]-octanol-1 (39), Camphanaldehyd (40) und Camphan (41).



Das Verhältnis dieser 4 Komponenten ist von den Reaktionsbedingungen stark abhängig. Wird nämlich die Lösung der Diazoverbindung in THF vor der Belichtung nur mit festem KOH (auch über Nacht) getrocknet, so bilden sich bei der Belichtung nur die beiden isomeren Alkohole (38) und (39), neben Spuren von Camphanaldehyd (40) und Camphan (41). Trocknet man aber die Lösung der Diazoverbindung noch zusätzlich mit eingepreßtem Natrium, so beobachtet man nach der Belichtung Camphanaldehyd (40) als Hauptprodukt neben 20 - 25 % der Alkohole (38), (39) und Spuren von Camphan (41). Spült man die mit Natrium getrocknete Lösung der Diazoverbindung vor der Belichtung noch gründlich mit Stickstoff, so erhöht sich die Ausbeute an Camphan (41) auf etwa 70 % neben 20 - 25 % der Alkohole und 5 % Camphanaldehyd.

Erwartungsgemäß entstanden bei der Reaktion keine olefinischen Umlagerungsprodukte (33) (34), andererseits aber konnte das erwartete Einschiebungsprodukt 8.8-Dimethyltricyclo[3.2.1.0 (1.3)]-octan (35) aus den Belichtungsansätzen nicht isoliert werden.

3.2.2. α -Eliminierung an 10-Chlorcamphan

Es wurde versucht, die α -Eliminierung an 10-Chlorcamphan mit Natrium durchzuführen. Bei dieser Reaktionsart entsteht aus dem Alkylchlorid zunächst das entsprechende Natriumalkyl.



Dieses bewirkt im zweiten Schritt die Eliminierung zum Carben, welches sich durch die Reaktionsprodukte zu erkennen geben muß. Es entstand jedoch bei diesem Versuch ausschließlich Camphan, und zwar in nur sehr geringen Mengen. Wahrscheinlich bleibt die erwartete α -Eliminierung wegen der großen sterischen Hinderung aus. Ein ähnlicher Befund wurde bei dem System 2,2,3-Trimethylbutylchlorid und bei 2,2,4-Trimethylpentylchlorid erhalten, ³⁵⁾ bei denen mit Natrium lediglich gesättigte Kohlenwasserstoffe entstanden. α -Eliminierung konnte bei diesen beiden Alkylchloriden jedoch mit $NaNH_2$ erzwungen werden. Die mit $NaNH_2$ normalerweise bevorzugt auftretende β -Eliminierung mußte hier ausbleiben, da β -Wasserstoff bei Neoalkylsystem fehlt. Es lag daher nahe, auch beim 10-Chlorcamphan die α -Eliminierung mit $NaNH_2$ zu versuchen. Jedoch wurde das 10-Chlorcamphan nicht umgesetzt, auch nicht bei mehrtägigem Kochen in abs. Dekalin. Auch mit Phenyl-natrium reagierte es nicht. Entweder ist auch hier eine sterische Hinderung noch wirksam, oder - und diese Erklärung ist wahrscheinlicher - beide Basen sind nicht stark genug, um die Eliminierung zu bewirken. Erst bei Verwendung von Arnylnatrium - stärkste bekannte Base - in Toluol als Lösungsmittel konnte ich das Chlorid zur Reaktion bringen.

Aus gaschromatographischen Untersuchungen ging hervor, daß das gesamte

10-Chlorcamphan bei der Reaktion umgesetzt wurde und in Camphan überging.

Die geringe Reaktionsbereitschaft des 10-Chlorcamphans bei den angestrebten α -Eliminierungen ist nicht ungewöhnlich. Erwartungsgemäß konnte das Chlor mit Hilfe von Silberacetat in Eisessig auch nicht nukleophil substituiert werden.

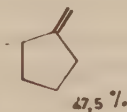
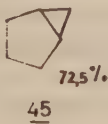
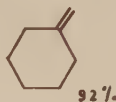
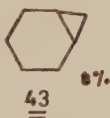
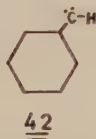
Ähnlich verhält sich 10-Bromcamphan, das mit Lithium nicht zu reagieren vermochte.

3.3. Bildungsweise der Reaktionsprodukte

3.3.1. Erklärung für das Ausbleiben der CH-Einschiebung

Normalerweise wird bei Neoalkylcarbenen des hier beschriebenen Typs das γ -Einschiebungsprodukt als Hauptprodukt erhalten. Die Erklärung, warum sich aus 32 der erwartete Tricyclus 35 nicht bildet, erfordert eine Kenntnis des Übergangszustandes, welche sich bei der Untersuchung einfacherer Carbene gewinnen läßt.

Cyclohexylcarben (42) liefert nur sehr wenig Bicycloheptan (43) aber



viel Olefin, während aus Cyclopentylcarben (44) das Einschiebungsprodukt (45) als Hauptprodukt entsteht (s. S. 25).

Das unterschiedliche Verhalten beider Carbene wurde auf unterschiedliche sterische Effekte dieser Verbindungen zurückgeführt.³⁵⁾ Während nämlich das Cyclopentan eine Konfiguration einnimmt, bei der alle Wasserstoffatome nahezu ekliptisch stehen, liegt das Cyclohexan im Grundzustand in der starren Sesselform vor, bei der alle Wasserstoffatome streng auf Lücke stehen. Die bevorzugte Cyclopropanbildung beim Cyclopentylcarben (44) scheint darin begründet zu sein, daß es von vornherein in einer für die C-H-Einschiebung günstigen Form vorliegt. Es scheint also die Annahme berechtigt, daß im Übergangszustand der intramolekularen γ -Einschiebung das Carbenkohlenstoffatom und das reagierende Wasserstoffatom in γ -Stellung ekliptisch zueinander stehen (Abb. 1).

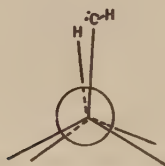


Abb. 1

Das Cyclohexylcarben muß, um einen ekliptischen Übergangszustand zu erreichen, aus der Sesselform heraus in einer der energetisch sehr viel ungünstigeren Wannenform ähnliche Konfiguration übergehen, wodurch eine starke Erhöhung der Aktivierungsenergie zustande kommt.

Falls die oben entwickelte Vorstellung über den Übergangszustand

richtig ist, kann das Verhalten des 7.7-Dimethylbicyclo[2.2.1]-heptylcarbens (32) durchaus verstanden werden. In diesem System steht der Carbenkohlenstoff in Bezug auf die in γ -Stellung befindlichen Wasserstoffatome auf Lücke, wobei die Winkel in der Projektion etwa um 45° bzw. 75° liegen (Abb. 2).

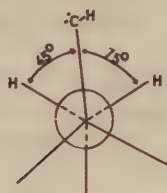


Abb. 2

Eine Möglichkeit, sich einer ekliptischen Konfiguration zu nähern, hat der Carbenkohlenstoff nicht, da es sich um ein starres, schwer deformierbares System handelt, dessen Winkel ohnehin schon stark gespannt sind. Damit ist die Einschiebungsreaktion zu 8.8-Dimethyltricyclo[3.2.1.0^{1.3}]-octan (35) ausgeschlossen

Da die normale Folgereaktionen des Carbens, Einschiebung und Umlagerung, ausbleiben, gewinnt es an Lebensdauer und muß schließlich auf untypische Weise weiterreagieren.

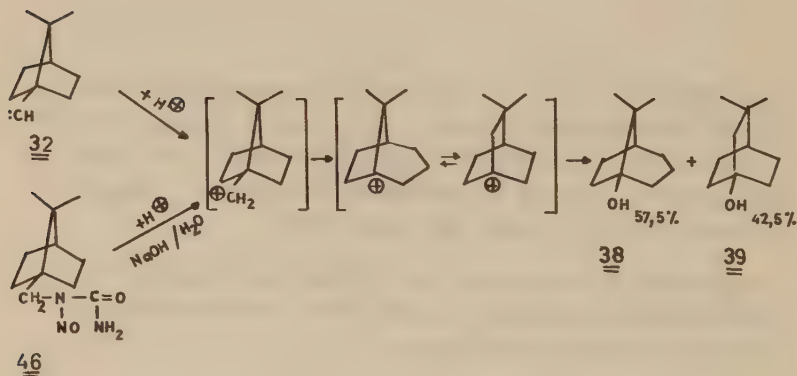
3.3.2. Protonierung als Ausweichreaktion

Als Ausweichmöglichkeit kommt zunächst einmal die Reaktion mit den Spuren Wasser in Frage, welche noch im Reaktionsmedium vorhanden sind.

Es entstehen dabei zwei isomere Alkohole (38) und (39) auf dem Weg über Carboniumionen.

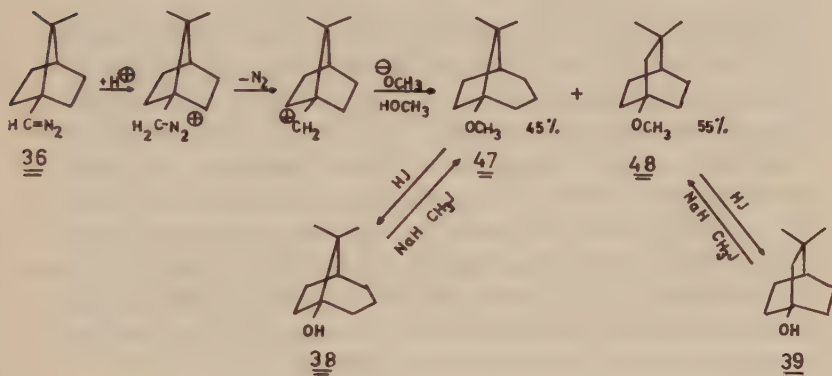
Da die Diazoverbindung selbst in der mit KOH getrockneten THF-Lösung wochenlang haltbar ist, liegt die Annahme nahe, daß bei diesem System die bei Alkylcarbenen sonst ungewöhnliche, nukleophile Reaktion des Carben-C-Atoms mit einem Proton erfolgt. Bei aromatischen Carbenen sind solche Protonierungen bereits nachgewiesen worden.^{36,37)} Auch bei der BANFORD-STEVENSON-Reaktion an Norbornan-1-Carboxaldehydsylhydrazon^{39,41)} ist die Bildung von Alkoholen beobachtet worden.

Die oben erwähnten Alkohole (38) und (39) entstehen auch, wenn bei Raumtemperatur 10-Camphylnitrosoharnstoff (46) mit sehr verdünnter NaOH versetzt wird. Es findet eine normale WAGNER-MEEHWIN-Umlagerung unter Ringverweiterung statt.^{39,40,41)}



Neoalkylcarboniumionen lagern sich praktisch vollständig um, so daß der Alkohol mit dem ursprünglichen Kohlenstoffskelett nicht gefunden wurde. Die gleiche Beobachtung macht man bei der Reaktion von 10-Camphylnitrosoharnstoff mit $\text{NaOCH}_3/\text{HOCH}_3$. Es entstehen auch

hier ausschließlich umgelagerte Äther (47) und (48), interessanterweise aber im umgekehrten Verhältnis wie die entsprechenden Alkohole (38) und (39), was durch Spaltung der Äther oder durch Methylierung der Alkohole bewiesen werden konnte:



Dasselbe Ergebnis liefert die Reaktion des 10-Diazocamphers mit verd. Essigsäure. Man erhält hierbei 8 % nicht umgelagerten Ester neben 43 % bzw. 49 % umgelagerten Acetaten.

Da eine präparative Trennung sowohl der Alkohole 38 und 39 wie auch ihrer Acetate nicht möglich war, ist deren Konstitution allein anhand der NMR-Spektren der trennbaren isomeren Äther (47) und (48) festgelegt.

Das NMR-Spektrum zeigt nur 3 Protonen in α -Stellung zum Sauerstoff und beweist damit die Stellung der CH_3O -Gruppe am Brückenkopf. Die Zuordnung der Isomeren erfolgt auf Grund des $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Signals: Bei 47 ist im 60 MHz-Spektrum eine größere Halbwertsbreite und im 100 MHz-Spektrum eine Aufspaltung in zwei Banden zu beobachten.

3.3.3. Reaktion mit Sauerstoff als Ausweichreaktion

Bei extremer Trocknung der Diazolösung mit Natrium wird die Ausweichreaktion des Carbens mit Protonen vermieden. Aber auch jetzt bildet sich der Tricyclus nicht, vielmehr taucht nun ein neues Ausweichprodukt auf, der 10-Camphanaldehyd (40).

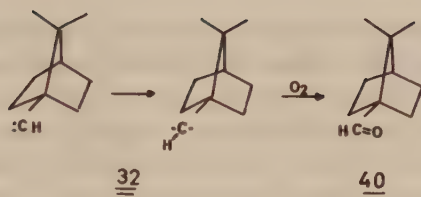
Reaktionen von Carbenen mit Sauerstoff sind nicht unbekannt. Genauere Untersuchungen sind am Methylen durchgeführt worden. Methylen kann sich sowohl statistisch als auch selektiv in primäre, sekundäre und tertiäre CH-Bindungen einschieben.^{42,43,44} Dies ist auf die Existenz von 2 Zuständen des Methylen zurückzuführen. Unmittelbar nach seiner Entstehung liegt Methylen in der angeregten Singulettform vor, die für die statistische Einschlebung des Methylen verantwortlich ist.⁴⁵ Im Grundzustand jedoch liegt das Methylen als Triplett vor.^{46,47} Durch Zusammenstöße des Singulettmethylen mit Nachbarmolekülen tritt ein Singulett-Triplett-Übergang ein. Dem so entstandenen Triplettmethylen wird die selektive Einschlebung zugeschrieben.^{48,49}

Der Beweis für diese Vorstellung wurde von RABINOVITCH⁵⁰ geführt. Er konnte zeigen, daß bei Zusatz von Sauerstoff jedes selektive Verhalten von photolytisch erzeugtem Methylen verschwindet. Daher können die diskriminierenden Methylenmoleküle nur Triplettmoleküle sein, denn nur diese sind dem Angriff des Sauerstoffs (Radikalfänger) zugänglich.

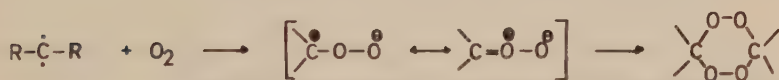
Die Bildung von 10-Camphanaldehyd (40) kann danach nur durch die Reaktion des Carbens mit Luftsauerstoff erklärt werden. Die hierzu notwendige Triplettform kann sich bei der erhöhten Lebensdauer des Carbens einstellen.

Analoge Beispiele liegen bei Carbenen der aromatischen Reihe vor. So erhielt man bei der Belichtung in Gegenwart von Sauerstoff aus Diphenyldiazomethan Benzophenon,³⁶ aus Diazofluoren Fluoren⁵¹, aus Dimesetyldiazomethan Dimesetylketon⁵² etc.

Am Beispiel des Diphenylcarbens wurde demonstriert, daß die Reaktionen



des Triplettsystems mit dem Sauerstoffmolekül über das Peroxyd verläuft. 37,53)



Auch bei der thermischen Zersetzung von Norbornyncarboxaldehyd-Tosylhydrazon ist die Bildung von Aldehyd beobachtet worden. 39)

3.3.4. Die Wasserstoffabstraktion als Ausweichreaktion

Führt man nun die Reaktion auch noch unter Sauerstoffausschluß durch, so findet man als Reaktionsprodukt überwiegend Camphan. Die Bildung dieses gesättigten Kohlenwasserstoffs, sowohl aus den Belichtungsan-

sätzen der Diazoverbindung wie auch aus der α -Eliminierungsreaktion mit Amylnatrium, ist nur mit einer Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel zu deuten.

Wasserstoffabstraktionen treten auch bei der photolytischen Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen auf. Es bildet sich unter anderem Methan, ein Beispiel dafür, daß Triplett-methylen unter Wasserstoffabstraktion in das Alkan übergehen kann.^{45,54,55)} Auch disubstituierte Carbene, welche aus Tosylhydrazonen hervorgehen, lieferten teilweise gesättigte Kohlenwasserstoffe,⁵⁶⁾ wenn aus sterischen Gründen die CH-Einschiebung erschwert war.

Eingehendere Untersuchungen sind in der aromatischen Reihe gemacht worden,^{51,52)} z.B. bei der Photolyse von Diphenyl-Diazomethan,³⁶⁾ wo u. a. Tetraphenyläthan entsteht. Diese Bildung von Tetraphenyläthan wird darauf zurückgeführt, daß das gebildete Carben dem Lösungsmittel (Cyclohexan) ein Wasserstoffatom entreißt, unter Bildung je eines Diphenylmethyl- und eines Cyclohexylradikals. Die relativ langlebigen Diphenylmethylradikale dimerisieren zu Tetraphenyläthan.

3.4. Belichtung von 10-Diazocamphan in Gegenwart von Olefinen

Aufgrund ihrer elektrophilen Eigenschaften können die Alkylcarbene sich an Olefine unter Bildung von Cyclopropanen addieren. Diese intermolekularen Reaktionen konkurrieren immer mit den intramolekularen Reaktionen und treten meistens in den Hintergrund, weil sie wesentlich langsamer verlaufen.

Ist aber die intramolekulare Reaktion erschwert, wie im Falle des 1-Apocamphylcarbens, so sollten in Gegenwart von Olefinen intermolekulare Reaktionsprodukte auftreten.

In der Tat konnte sowohl bei der Belichtung von 10-Diazocamphan in Isobutylen wie auch in 2-Methyl-buten-2 das Auftreten je eines neuen Reaktionsproduktes beobachtet werden. Sehr wahrscheinlich handelt es

sich um die Verbindungen (49) und (50),



49



50

die durch Addition des 1-Apocampylcarbens an Isobutylen und 2-Methyl-buten-2 entstanden sind.

3.5. Zusammenfassung

Durch die Belichtung von 10-Diazocamphan und durch α -Eliminierung von HCl aus 10-Chlorcamphan wurde 1-Apocamphylcarben, ein Brückenkopfcarben, erzeugt.

Umlagerungen können bei diesem System nicht eintreten, da die zu erwartenden Olefine die BREDT'sche Regel verletzen.

γ -Einschiebungen zu 8'.8-Dimethyl-tricyclo $\overline{3.2.1.0^{1.3}}$ -octan findet aus stereochemischen Gründen nicht statt. Die BREDT'sche Regel darf also sinngemäß auf Dreiringe ausgedehnt werden.

Das Carben betätigt folgende Ausweichreaktionen:

- a) Protonierung des Carbens durch Spuren Feuchtigkeit und anschließende kationische Umlagerung.
- b) Bei Feuchtigkeitsausschluß Reaktion des Triplettcarbens mit Luft-sauerstoff zum Camphanaldehyd.
- c) Bei Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel unter Bildung von Camphan.
- d) Bei Verwendung von Isobutylen bzw. 2-Methyl-buten-2 als Lösungsmittel, unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß, Additionsreaktion an das Olefin.

4. Experimenteller Teil

4.1.1. Darstellung von Bornylharnstoff ⁵⁷⁾

15,3 g (0,1 Mol) Bornylamin wurden in 100 ml H_2O suspendiert und zuerst vorsichtig mit konz. HCl, dann mit verdünnter HCl auf pH 8-9 gebracht. Dann wurde unter Rühren eine konz. Lösung von 8,1 g (0,1 Mol) KClO₃ zugesetzt und das Gemisch 2 Stunden auf 80° erwärmt. Beim Abkühlen fiel der Bornylharnstoff aus. Er wurde aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute 17 g (87 %). Schmp. 164,5°

4.1.2. Versuche zur Darstellung von Bornylnitrosoharnstoff ⁵⁷⁾

1,96 g (10 mMol) Bornylharnstoff wurden zu einer Aufschlämmung von 1 - 2 g wasserfreiem Na-Acetat in 75 ml abs. Äther gegeben. Unter Rühren und Kühlen wurde 1 g (11 mMol) N_2O_4 in 25 ml abs. Äther zutropft. Dieser Versuch wurde bei 0°, -15° und -65° bis -70° durchgeführt. Bei der N_2O_4 -Zugabe konnte jedesmal Zersetzung des Reaktionsprodukts beobachtet werden. Durch Aufarbeiten des Reaktionsgemisches (abfiltrieren, waschen mit gesättigter Na-Bicarbonatlösung, trocknen über Na_2SO_4 und Einengen) konnte eine gelbliche Substanz isoliert werden:

Schmp. 66° - 69°. Das IR-Spektrum zeigte eine Isocyanatbande bei 2150 cm^{-1} und keine NO-Bande um 1500 cm^{-1} .

Der gewünschte Bornylnitrosoharnstoff war demnach nicht entstanden.

4.1.3. Darstellung von Camphertosylhydrazon ¹⁷⁾

15,2 g (0,1 Mol) Campher wurden in 100 ml 1 %iger äthanolischer HCl, die 18,9 g (0,1 Mol) p-Toluolsulfonsäurehydrazid enthielt, gelöst. Das Gemisch wurde kurz auf 60° erwärmt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bei Zugabe von Wasser fiel das Tosylhydrazon aus, welches abfiltriert und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert wurde. Ausbeute: 26 g (81 %). Schmp. 163°

4.1.4. Darstellung von Campherhydrazon ¹⁶⁾

15,2 g (0,1 Mol) Campher wurden mit 20 g (0,4 Mol) Hydrazinhydrat in 80 ml Äthanol 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach wurde der Alkohol abgezogen und der Rückstand mit 50 ml Äther versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, zuerst mit 10 %iger NaOH- und dann mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Abziehen des Äthers wurde im Vakuum destilliert. Ausbeute 13,8 g (88 %)
Kp_(13mm) 119°. Schmp.: 55°

4.1.5. Belichtungen und Oxidationen

Zur Ermittlung der Ausbeuten wurden die im folgenden beschriebenen Versuche mit Zusatz eines inneren Standards wiederholt.

4.1.5.1. Belichtung von Camphertosylhydrazon in $\text{HOCH}_3/\text{NaOCH}_3$

640 mg (2 mMol) Camphertosylhydrazon wurden in 10 ml Methanol, die 114 mg (2,1 mMol) Na-Methylat enthielten, gelöst und belichtet. Die photolytischen Zersetzungen wurden mit einer gekühlten Quarzlampe Q 81 (350 W Quarzlampengesellschaft Hanau) durchgeführt. Ein 2 cm hohes und 10 ml fassendes Ringgefäß aus Quarz wurde über die Lampe geschoben. Lampe und Belichtungsgefäß tauchten in einen Thermostaten, der mit Wasser gekühlt die Temperatur auf 18 - 20° hielt. Nach ca. 3 Stdn. war die N₂-Entwicklung beendet. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser versetzt und zweimal mit je 5 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanextrakte werden nacheinander mit verd. H₂SO₄, mit Na-Bicarbonatlösung und mit Wasser gewaschen.

Gaschromatographisch (Bedingungen wie unter 4.1.7.a) konnten folgende Produkte nachgewiesen werden:

Nr.	Produkt	Ret. Zeit (Min.)	abs. Ausbeute
		Säulentemp. 85°	(%)
(R-CH ₃)	<u>11</u> Tricyclen	7.8	18.1
	<u>12</u> Camphen	9.1	28.2
	<u>13</u> Isobornylmethyl- äther	21.1	0.9
	<u>14</u> Bornylmethyläther	22.7	0.5
	<u>15</u> Camphenhydratme- thyläther	32.5	33.0
	<u>18-OCH₃</u>	33.0	7.7
	<u>16</u> Terpeneolmethyl- äther	52.9	1.9

Innerer Standard: 2 mMol Bornylmethyläther; Gesamtausbeute 90.3 %

4.1.5.2. Belichtung von Camphertosylhydrazon in DMA/NaOH/H₂O

1,2-Dimethoxyäthan wurden mit dem gleichen Volumen 2 n NaOH gut durchgeschüttelt. Der abgetrennten organischen Phase wurden 10 ml-Proben entnommen und diese mit 0,1 n HCl titriert. Der Verbrauch lag zwischen 20 - 22 ml 0,1 n HCl. 10 ml der Lösung enthielten demnach 2 mMol NaOH.

In 10 ml der alkalischen DMA-Lösung konnten 320 mg (1 mMol) Camphertosylhydrazon gelöst werden. Die Lösung wurde, wie oben beschrieben, belichtet und aufgearbeitet.

Die N₂-Entwicklung dauerte ca. 4 Stdn. Gaschromatographisch (Bedingungen wie unter 4.1.7.a) konnten folgende Produkte nachgewiesen werden:

Nr.	Produkt	Ret. Zeit (Min.)		abs. Ausbeute
		Säulentemp. 85°	120°	(%)
(R=H)	<u>11</u> Tricyclen	7.8	5.2	39.2
	<u>12</u> Camphen	9.1	5.7	26.0
	<u>15</u> Camphenhydrat	60.6	18.1	22.0

Nr.	Produkt	Ret. Zeit (Min.) Säulentemp.		abs. Ausbeute (%)
		85°	120°	
<u>18</u> -OH		62.2	18.1	3.0
<u>17</u>	endo-Fenchol	62.9	18.1	unter 1.0
<u>13</u>	Isoborneol	-	24.0	0.8
<u>16</u>	Terpineol	-	25.8	2.1
<u>14</u>	Borneol	-	26.7	0.48

Innerer Standard: 1 mMol Campher; Gesamtausbeute: 94 %

4.1.5.3. Oxidation von Campherhydrazon mit HgO in HOCH₃/NaOCH₃

1,66 g (10 mMol) Campherhydrazon wurden in einer Lösung von 0,56 g (10,5 mMol) NaOCH₃ in 50 ml Methanol gelöst und mit 2,5 g HgO versetzt. Das Gemisch wurde auf 60° erwärmt und 4 Stdn. bei dieser Temperatur durchgerührt. Danach wurde es filtriert, mit 50 ml Wasser versetzt und 3 mal mit je 10 ml Pentan extrahiert. Die Pentanextrakte wurden nacheinander mit verd. H₂SO₄, Na-Bicarbonatlösung und Wasser gewaschen und auf das halbe Volumen eingengt. Gaschromatographisch (Bedingungen wie unter 4.1.7.a) konnten folgende Produkte nachgewiesen werden:

Nr.	Produkt	Ret. Zeit (Min.) Säulentemp.		abs. Ausbeute (%)
		85°		
(R=CH ₃) <u>11</u>	Tricyclen	7.8		11.8
<u>12</u>	Camphen	9.1		42.2
<u>13</u>	Isobornylmethyläther	21.1		0.7
<u>14</u>	Bornylmethyläther	22.7		0.35
<u>15</u>	Camphenhydratmethyläther	32.5		24.0
<u>18</u> -OCH ₃		33.0		5.9
<u>16</u>	Terpineolmethyläther	52.9		4.0

Innerer Standard: 10 mMol Bornylmethyläther; Gesamtausbeute: 89 %

4.1.5.4. Oxidation von Campherhydrazon mit HgO in DMA/NaOH/H₂O

830 mg (5 mMol) Campherhydrazon wurden in 50 ml alkalischem 1,2-Dimethoxyäthan (wie oben beschrieben) gelöst und mit 2 g HgO versetzt. Das Gemisch wurde 6 Stunden bei 80° gerührt und wie oben beschrieben weiterverarbeitet.

Gaschromatographisch (Bedingungen wie unter 4.1.7.a) konnten folgende Produkte nachgewiesen werden:

Nr.	Produkt	Ret. Zeit (Min.) Säulentemp.		abs. Ausbeute (%)
		85°	120°	
R-H	<u>11</u> Tricyclen	7.8	5.2	42.0
	<u>12</u> Camphen	9.1	5.7	14.6
	<u>15</u> Camphenhydrat	60.6	18.1	19.9
	<u>18-OH</u>	62.2	18.1	3.8
	<u>17</u> endo-Fenchol	62.9	18.1	0.6
	<u>13</u> Isoborneol	-	24.0	0.75
	<u>16</u> Terpeneol	-	25.8	3.3
	<u>14</u> Borneol	-	26.7	0.43

Innerer Standard: 5 mMol Campher; Gesamtausbeute: 85,5 %

4.1.6. Desaminierung von Bornylamin 19,62

760 mg (5 mMol) Bornylamin wurden in 10 ml Wasser suspendiert und mit 0,89 g 60 % HClO₄ versetzt. Damit alles Amin in Lösung ging, wurde etwas erwärmt. Die Lösung hatte P_H 8 - 8,5. Nach Zugabe von 0,5 g Na-Nitrit in 3 ml Wasser wurde stark gerührt und gelinde erwärmt. Es entwickelte sich jedoch kein Stickstoff. Erst durch Zugabe eines Tröpfchens 60 %iger HClO₄ konnte die N₂-Entwicklung erzwungen werden. Nach 3 Stdn. war die N₂-Entwicklung beendet.

Gaschromatographisch (Bedingungen wie unter 4.1.7.a) konnten folgende Produkte nachgewiesen werden:

Nr.	Produkt	Ret. Zeit (Min.)		rel. Ausbeute (%)
		Säulentemp. 85°	120°	
<u>11</u>	Tricyclen	9.8	5.2	Spur
<u>12</u>	Camphen	9.1	5.7	17.2
<u>15</u>	Camphenhydrat	60.6	18.1	64.5
<u>18-OH</u>		62.2	18.1	5.2
<u>13</u>	Isoborneol	-	24.0	0.9
<u>16</u>	Terpineol	-	25.8	11.1
<u>14</u>	Borneol	-	26.7	0.7

Evtl. entstandenes endo-Fenchol wurde aufgrund des Nachlassenden Trennungsvermögens der Säule nicht von dem Alkohol 18 abgetrennt.

4.1.7. Gaschromatographie

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit folgendem Gerät durchgeführt: PERKIN ELMER, Fraktometer F 6/1 HF, mit Flammenionisations-Detektor FID.

Als Säule diente eine 50 m Kapillarsäule nach GOLAY, beschichtet mit Polypropylenglykol (163-Perkin Elmer). Trägergas war Stickstoff. Die Untersuchungen wurden

- a) bei einem Eingangsdruck von 1,5 Atü und einem Gasdurchfluß durch die Säule von 0,7 ml/min bei einem Teilungsverhältnis von 1 : 200;
- b) bei einem Eingangsdruck von 1,5 Atü und einem Gasdurchfluß durch die Säule von 9,5 ml/min bei einem Teilungsverhältnis von 1 : 150, durchgeführt.

Die präparativen gaschromatographischen Abtrennungen wurden mit einem AEROGRAPH A-90-P3 (Wilkens) auf einer 6 m langen Carbowax-Säule durchgeführt.

Die Säulentemperaturen werden unten bei der Beschreibung der einzelnen Versuche angegeben.

Die Ermittlung der Produktverhältnisse erfolgte aus den Bandenflächen. Diese wurden durch Bildung des Produkts aus Peakhöhe und Halbwertsbreite bestimmt. Die absoluten Ausbeuten wurden durch Vergleich mit den Peakflächen eines inneren Standards ermittelt.

4.1.8. Darstellung der Vergleichssubstanzen

4.1.8.1. Darstellung von Camphenhydrat ⁵⁸⁾

100 g (0,75 Mol) Camphen wurden in 50 ml abs. Äther gelöst. Bei 0° wurde 6 Stdn. trocknes HCl-Gas eingeleitet und über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wurde vorsichtig in 500 ml eiskaltes Wasser eingegossen und unter Kühlung langsam mit 10 %iger NaOH gegen Phenolphthalein neutralisiert. Während ca. 6 Stdn. wurden 295 ml NaOH verbraucht. Darauf wurde die ätherische Schicht abgetrennt und nach Zusatz von 100 ml 20 %iger alkoholische KOH 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde mit Wasser versetzt, die ätherische Schicht abgetrennt, gründlich mit Wasser gewaschen und über Na-Sulfat getrocknet. Der Äther wurde abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Hauptfraktion (80 g, 64 % Ausbeute) bestand aus Camphenhydrat.

Schmp. 146,5° (nach Sublimation).

Das IR-Spektrum enthielt eine OH-Bande bei 3500 cm⁻¹. Das Gaschromatogramm (Bedingungen wie unter 4.1.7.a) zeigte Spuren von Verunreinigungen. Ret.Zeit des Camphenhydrats 60.6 Min. bei einer Säulentemperatur von 85°.

4.1.8.2. Darstellung von Camphenhydratmethylläther. ⁵⁸⁾

In eine Lösung von 100 g Camphen in 50 ml abs. Äther wurde wie oben beschrieben HCl-Gas eingeleitet. Die erhaltene Camphenhydrochloridlösung wurde langsam zu einer mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzten Mischung aus 250 g fein zerriebenem wasserfreien Kalium-

karbonat und 250 ml abs. Methanol getropft. Dabei wurde darauf geachtet, daß das rotgefärbte Reaktionsgemisch sich bei der Zugabe der Camphenhydrochloridlösung nicht entfärbte. Das Gemisch wurde über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt, nach Zugabe von 50 ml 20 %iger alkoholischer KOH 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht und schließlich einer Wasserdampf-Destillation unterworfen. Die ätherische Phase des Destillats wurde abgetrennt und über Na-Sulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers wurde der Camphenhydrat-methyläther im Vakuum über eine Vigreux-Kollonne destilliert.

Ausbeute: 58 g, 48 %.

Kp_(13mm) 83 - 84°

Gaschromatographisch (Bedingungen wie unter 4.1.7.a) konnte eine geringe Verunreinigung durch Camphen beobachtet werden. Ret.zeit des Camphenhydratmethyläthers: 32.5 Min. bei einer Säulentemp. von 85°.

Das IR-Spektrum zeigte eine Äther-Bande bei 1085 cm⁻¹.

4.1.8.3. Darstellung von Methylcamphenilol (19,59)

In eine auf 0° gekühlte Lösung von 13,6 g (0,1 Mol) Camphen in 15 ml abs. Äther wurden langsam unter Rühren 9,2 g (0,1 Mol) N₂O₄ in 10 ml abs. Äther getropft (Dauer ca. 2 Stdn.). Die Reaktionslösung wurde dann mit 25 ml 30 %iger KOH 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht und anschließend einer Wasserdampf-Destillation unterworfen. Das entstandene Camphenilol wurde aus dem Destillat mit Äther extrahiert. Nach dem Abziehen des Äthers blieben 9.5 g (69 %) Camphenilol zurück.

Schmp. 37.5° (nach Sublimation)

Das IR-Spektrum zeigte eine C=O-Bande bei 1730 cm⁻¹.

5 g Camphenilol in 5 ml abs. Äther wurden mit einer aus 2,25 g Mg-Spänen und 11 g Methylbromid in 40 ml abs. Äther hergestellten Grignardlösung versetzt. Das Gemisch erwärmte sich anfangs und mußte gekühlt werden. (Der große Überschuß an Grignardlösung wird in der Lite-

ratur empfohlen, weil sich Camphenilon nur schwer umsetzen läßt.) Nach 12-stündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch kurz zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen in eine Mischung von halbkonz. HCl und Eis gegossen. Die ätherische Schicht wurde abgetrennt, gründlich mit Wasser und Na-Bicarbonatlösung gewaschen und über Na-Sulfat getrocknet. Der Äther wurde abgezogen und der sirupöse Rückstand durch Sublimieren im Vakuum gereinigt. Ausbeute 3,5 g (67 %), Schmp. 117°.

Die Substanz war gaschromatographisch rein. Ret. Zeit 62,2 Min.

(Bedingungen wie unter 4.1.7.a), Säulentemp. 85°.

Das IR-Spektrum zeigte eine OH-Bande bei 3450 cm⁻¹

4.1.8.4. Darstellung von Methylcamphenilolmethyläther

1,54 g (10 mMol) Methylcamphenilol in 10 ml Pentan wurden mit 0,8 g einer 50 %igen Lösung von NaNH₂ in Benzol versetzt und 2 Stdn. am Rückfluß gekocht. Danach wurden 1,42 g (10 mMol) Methyljodid zugegeben. Nach einstündigem Kochen wurde mit Wasser versetzt, die Pentanschicht abgetrennt, mit verdünnter H₂SO₄ und Wasser gewaschen.

Die gaschromatographische Untersuchung (Bedingungen wie unter 4.1.7.a) ergab, daß sich 50 % des Methylcamphenilols umgesetzt hatten. Methylcamphenilol-methyläther (Ret. Zeit 32,1 Min., Säulentemp. 85°) konnte von Camphenhydratmethyläther (Ret. Zeit 32,5 Min., Säulentemp. 85°) eindeutig unterschieden werden.

4.1.8.5. Darstellung von endo-Fenchol 60)

3 g (0,2 Mol) Fenchon wurden mit 50 ml abs. Äther verdünnt und unter Rühren und gelegentlichem Kühlen zu einer Suspension von 1,5 g LiAlH₄ in 100 ml abs. Äther getropft. Nach beendeter Zugabe und kurzem Erwärmen wurde nach den üblichen Methoden das Gemisch aufgearbeitet. Die gaschromatographische Analyse (Bedingungen wie unter 4.1.7a)

zeigte, daß sich das gesamte Fenchon umgesetzt hatte. Das entstandene Fenchol hatte eine Ret. Zeit von 62.9 Min. bei einer Säulentemp. von 85°.

Ein Versuch mit NaNH_2 und Methyljodid, entsprechend der für Methylcamphenilolmethyläther beschriebenen Methode, den Fencholmethyläther aus Fenchol darzustellen, gelang nicht. Eigenartigerweise entstand jedesmal Fenchon, wie die gaschromatographische und IR-spektroskopische Untersuchung (C=O -Bande bei 1730 cm^{-1}) zeigte.

4.1.8.6. Darstellung von α -Terpineolmethyläther

1,54 g (10 mMol) α -Terpineol wurden (wie unter 4.1.8.4. beschrieben) mit NaNH_2 und Methyljodid behandelt. Das Gaschromatogramm (Bedingungen wie unter 4.1.7.a) zeigte einen Peak nach 52,9 Min. bei einer Säulentemp. von 85°.

4.1.8.7. Solvolysen von Camphenhydrochlorid 3,26

Camphenhydrochlorid wurde (wie unter 4.1.8.1. beschrieben) aus 50 g frisch destilliertem Camphen in 20 ml abs. Äther mit trockenem HCl -Gas hergestellt. Das ausgeschiedene Camphenhydrochlorid wurde abfiltriert, mit eiskaltem Petroläther gewaschen und sofort weiterverarbeitet. Ausbeute: 30 g.

a) Umsetzung in $\text{HOCH}_3/\text{NaOCH}_3$

1,72 g (10 mMol) Camphenhydrochlorid wurden unter Eiskühlung vorsichtig in eine Lösung von 0,56 g (10 mMol) NaOCH_3 in 50 ml Methanol eingetragen und bei Zimmertemp. 1 Std. gerührt. Die Lösung wurde mit 50 ml Wasser versetzt, zweimal mit je 10 ml Pentan extrahiert und die Pentanextrakte mit Wasser gewaschen.

Die gaschromatographische Analyse (Bedingungen wie unter 4.1.7.a) ergab: Neben etwas Camphen (Ret.Zeit 9.1 Min.) wurde nur Camphenhydrat-

methyläther (Ret. Zeit 52,5 Min.) gefunden. Säulentemp. 85°.

b) Umsetzung in $\text{LiAlH}_4/\text{NaOH}, \text{H}_2\text{O}$

1,72 g (10 mmol) Camphenhydrochlorid wurden unter Eiskühlung in eine Lösung von 1,2-Dimethoxyäthan und NaOH (wie unter 4.1.5.2.) eingetragen und bei Zimmertemp. 1 Std. geführt. Das Gemisch wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und zweimal mit je 5 ml Pentan extrahiert. Die Pentanextrakte wurden mit Wasser gewaschen und gaschromatographisch analysiert (Bedingungen wie unter 4.1.7.a). Es wurde wiederum neben etwas Camphen nur Camphenhydrat (Ret. Zeit 60,6 Min., Säulentemp. 85°) gefunden.

Zur Identifizierung des Alkohols und Äthers (18), welche stets bei den Belichtungs- und Oxidationsreaktionen entstanden, wurden noch folgende Reaktionen durchgeführt.

4.1.8.8. Oxidation von Fenchonhydrazon ⁶¹⁾ mit HgO

Fenchonhydrazon wurde aus 15,2 g (0,1 Mol) Fenchon und 20 g (0,4 Mol) Hydrazinhydrat in 50 g Äthanol durch 48stündiges Kochen am Rückfluß hergestellt. Aufarbeitung wie bei Campherhydrazon (4.1.5.3.).

Ausbeute: 11,5 g (73 %)

Kp(13mm) 112 - 114°

Schmp.: 57,4°

a) Oxidation in $\text{HOCH}_3/\text{NaOCH}_3$

Wie unter 4.1.5.3. für das Campherhydrazon beschrieben. Das Gaschromatogramm (Bedingungen wie unter 4.1.7.a) zeigte insgesamt 7 Reaktionsprodukte. Anhand der Retentionszeiten lassen sich diese in 2 Gruppen teilen: 80 % des Produktgemisches bestand aus Verbindungen mit kurzen Ret. Zeiten, vermutlich Kohlenwasserstoffe. Bei den übrigen Produkten, die sich von den ersten 3 durch erheblich längere Ret. Zeiten

unterscheiden, muß es sich um Äther handeln. Der eine von ihnen (Ret.Zeit 33,0 Min.) hatte die gleiche Ret.Zeit wie der gesuchte Äther; er ist nicht das Hauptprodukt, vermutlich handelt es sich um endo-Fenchylmethyläther.

Produkte	Ret.Zeit(Min.) Säulentemp. 85°	rel. Ausbeute (%)
Kohlenwasserstoffe	6.4	11.3
	7.1	7.5
	8.9	60.4
Äther	28.5	2.7
	28.8	9.4
	32.5	2.0
	33.0	6.7

Innerer Standard: Bornylmethyläther, abs. Ausbeute ca. 55 %

b) Oxidation in DMA/NaOH/H₂O

Die Oxidation erfolgte wie für das Campherhydrazon unter 4.1.5.4. beschrieben.

Dem Gaschromatogramm (Bedingungen wie unter 4.1.7.a) konnte man entnehmen, daß dieselben 3 Verbindungen mit kurzen Ret.Zeiten wie in CH₃OH/CH₃ONa und 4 Verbindungen mit längeren Ret. Zeiten (Alkohole) entstanden waren.

Produkte	Ret.Zeit(Min.) Säulentemp. 85°	rel. Ausbeute (%)
Kohlenwasserstoffe	6.4	60.0
	7.1	4.8
	8.9	23.5
Alkohole	56.4	4.4
	59.6	3.6
	61.7	Spur
(endo-Fenchol)	62.9	3.3

Innerer Standard: Fenchon. Abs. Ausbeute unter 40 %

4.1.8.9. Solvolyse von Fenchylchlorid in $\text{HOCH}_3/\text{NaOCH}_3$ ¹⁹⁾

1,73 g (10 mmol) Fenchylchlorid wurden in einer Lösung von 0,56 g NaOCH_3 in 50 ml Methanol 20 Stdn. auf 80° erwärmt. Nach Versetzen mit Wasser wurde mit 10 ml Pentan extrahiert und die Pentanextrakte mit verd. H_2SO_4 und Wasser gewaschen.

Die gaschromatographische Analyse (Bedingungen wie unter 4.1.7.a) ließ erkennen, daß sich das Fenchylchlorid nur zu 60 % umgesetzt hatte. Es entstanden zwei Produkte (Ret.zeit 28,8 bzw. 33,0 Min., Säulentemp. 85°) im Verhältnis 10 : 1. Das Produkt mit der Ret. Zeit von 33,0 Min. ist wiederum nicht das Hauptprodukt; es könnte endo-Fenchylmethyläther sein.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß trans-Methylnopinol eine Ret.zeit von 51,1 Min. (gaschromatographische Bedingungen wie unter 4.1.7.a, Säulentemp. 85°) hatte.

Cis-Methylnopinolmethyläther wird von W. HÜCKEL ³¹⁾ mit der Ret. Zeit 28,5 Min. bei ähnlichen Bedingungen wie in dieser Arbeit beschrieben.

4.2.1.1. Darstellung von 10-Camphylnitrosoharnstoff

Darstellung von Campher-10-Sulfonsäurechlorid ^{63,64,65}

Aus Campher-10-Sulfonsäure und SOCl_2

Ausbeute: quantitativ

Schmp. 67°

Darstellung von Campher-10-Carbonsäure (Ketopinsäure) 66,67,65)

Aus Campher-10-Sulfonsäurechlorid durch Oxidation mit KMnO_4 .

Ausbeute: 55 %

Schmp. 234°

Darstellung von Apocamphan-1-carbonsäure 66,67,68,65)

Aus Ketopinsäure durch WOLF-KISCHNER-Reduktion mit N_2H_4 .

Ausbeute: 78 %

Schmp. 220°

Darstellung von Apocamphan-1-carbonsäureamid 67,69,65

Aus Apocamphan-1-carbonsäure mit SOCl_2 und NH_3

Ausbeute: 86 %

Schmp. 183°

Darstellung von 10-Aminocamphanhydrochlorid 70,65

Aus Apocamphan-1-carbonsäureamid durch Reduktion mit LiAlH_4

Ausbeute: 68 %

Darstellung von 10-Camphylharnstoff

11,4 g (0,06 Mol) 10-Aminocamphanhydrochlorid werden in wenig Wasser gelöst und mit 2 n NaOH auf $\text{pH} = 8$ gebracht. Dann gibt man eine konzentrierte Lösung von 5 g (0,06 Mol) KCNO in Wasser langsam unter Rühren hinzu. Es bildet sich sofort eine Trübung. Man erwärmt 2 Stdn. auf 80° . Es bildet sich ein dicker Niederschlag von 10-Camphylharnstoff. Dieser wird anschließend abfiltriert und aus Tetrachlorkohlentstoff oder Essigester umkristallisiert.

Ausbeute: 12,2 g (83 %) Schmp. $173 - 173,5^{\circ}$

$C_{11}H_{20}ON_2$ (196,3)	Ber.	C 67,40	H 10,29	N 14,29
	Gef.	C 67,24	H 10,21	N 14,50

IR-Banden: 3400, 3350, 1650, 1600, 1560, 1450, 1370, 1340 (cm^{-1})

Darstellung von 10-Camphylnitrosoharnstoff

11,8 g (0,06 Mol) 10-Camphylharnstoff werden zu einer Aufschlämmung von 9 g geglühtem Na-Acetat in 300 ml abs. Äther gegeben. Dazu tropft man unter Rühren und Eiskühlung bei 0° bis 5° 7 g (0,076 Mol) N_2O_4 in 80 ml abs. Äther. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 1/2 Std. bei Zimmertemp. Anschließend filtriert man die gelbe Lösung ab und schüttelt sie 3 bis 4 mal mit jeweils 10 ml einer gesättigten Na-Bicarbonatlösung. Die ätherische Lösung wird mit geglühtem Na-Sulfat getrocknet und auf 70 bis 100 ml am Rotationsverdampfer eingeeengt. Durch Zugabe von Petroläther fällt dann in der Kälte (am besten über Nacht) der 10-Camphylnitrosoharnstoff in Form von feinen, hellgelben Blättchen aus.

Ansbeute: 7 g (55 %) Schmp. 120,5° (Zers.)

$C_{11}H_{19}O_2N_3$ (225,3)	Ber.	C 58,72	H 8,51	N 18,68
	Gef.	C 59,05	H 8,65	N 19,03

IR-Banden: 3400, 3200, 1710, 1600, 1485, 1450, 1170, 1000, 900, 920, 865 (cm^{-1})

4.2.1.2. Darstellung von 8.8-Dimethyl-1-methoxy-bicyclo[2.3.1]-octan und 8.8-Dimethyl-1-methoxy-bicyclo[2.2.2]-octan.

0,345 g (0,015 Mol) Natrium werden in 20 ml abs. Methanol gelöst. Dazu wird bei Zimmertemp. unter Rühren eine Lösung von 5,38 g (0,015 Mol) 10-Camphylnitrosoharnstoff in 20 ml abs. Methanol getropft. Anschlie-

End wird noch 1 1/2 Stdn. weitergerührt, wobei die vorher etwas gelbe Lösung sich entfärbt und trübt. Sie wird dann mit 30 ml Wasser versetzt, mit 2 n H_2SO_4 angesäuert und mit Na-Bicarbonat neutralisiert. Man extrahiert 3 mal mit je 10 ml Pentan und trocknet die Pentanauszüge mit geglähtem Mg-Sulfat. Nach Abdestillieren des Pentans über eine Vigreux-Kolonnen bleiben 2,07 g (82 %) Äther zurück. Sie konnten mit 94 % bzw. 97 % Reinheit präparativ gaschromatographisch (Bedingungen wie unter 4.1.7, Säulentemp. 135°, Gasgeschwindigkeit 140 ml/min, Trägergas Helium) abgetrennt werden im Verhältnis 1 : 1,2.

Die Retentionszeiten der beiden Äther waren 26,0 Min. bzw. 33,0 Min.

8.8-Dimethyl-1-methoxy-bicyclo[3.2.1]-octan.

Schmp. 31° Kp 214.5°

$C_{11}H_{10}O$ (168,3)	Ber.	C 78,17	H 12,00
	Gef.	C 78,14	H 11,87

NMR: Scharfes Singulett 3,17 ppm, Intensität 2,95 ($-O-CH_3$)

Kompliziertes Multipllett 1,3 bis 2 ppm, Intens. 11,1 ($-CH_2-$, $\neq CH$)

Verbreitertes Singulett 0,933 ppm, Intens. 5,95

Halbwertsbreite 1,8 Hz ($>C(CH_3)_2$)

IR-Banden: 1450, 1320, 1185, 1090 (cm^{-1})

8.8-Dimethyl-1-methoxy-bicyclo[2.2.2]-octan

Kp 215°

$C_{11}H_{20}O$ (168,3)	Ber.	C 78,17	H 12,00
	Gef.	C 78,60	H 12,04

NMR: Scharfes Singulett 3,08 ppm, Intens. 3 ($-O-CH_3$)

Kompliziertes Multipllett 1,3 bis 1,9 ppm, Intens. 10,5 ($-CH_2-$, $\neq CH$)

Singulett 1,05 ppm, Intens. 6,5, Halbwertsbreite 0,7 Hz ($>C(CH_3)_2$)

IR-Banden: 1450, 1320, 1180, 1085 (cm^{-1})

4.2.1.3. Darstellung von 10-Methoxycamphan

Zu einer Suspension von 0,48 g (0,02 Mol) Na Hydrid in 10 ml Pentan werden unter Rühren und bei Siedetemperatur 3,08 g (0,02 Mol) 10-Hydroxycamphan (vgl. 4.2.3.3.) in 10 ml Pentan zugetropft. Man rührt noch 6 Std. bei derselben Temperatur. Dann werden 2,84 g (0,02 Mol) Methyljodid hinzugefügt und eine Std. weitergerührt. Anschließend versetzt man mit 30 ml Wasser, trennt die organische Phase ab, wäscht sie mit verd. H_2SO_4 und trocknet sie mit Mg-Sulfat. Nach Abdestillieren des Pentans bleiben 2,61 g (78 %) des Methoxycamphans zurück, welches gaschromatographisch gereinigt wird (Bedingungen wie unter 4.1.7., Säulentemp. 200° , Trägergas Helium, Gasgeschwindigkeit 182 ml/min, Retentionszeit 23 Min.). Gaschromatographische Analyse (Bedingungen wie unter 4.1.7.b, Säulentemp. 140°) Ret. Zeit 7,4 Min. Die Substanz war gaschromatographisch rein.

Kp $201,5^{\circ}$

$C_{11}H_{20}O$ (168,3)	Ber.	C 78,17	H 12,00
	Gef.	C 78,49	H 11,92

NMR: Singulett bei 2,17 ppm und 3,25 ppm, Intens. 4,96

($-CH_2-O-CH_3$)

Multipllett bei 1,1 bis 1,8 ppm, Intens. 9,05 ($-CH_2-$, $\geq C-H$)

Singulett bei 0,9 ppm, Intens. 5,89 ($\chi(CH_3)_2$)

IR-Banden: 1460, 1450, 1390, 1360, 1190, 1100 (cm^{-1})

4.2.1.4. Darstellung von 10-Diazocamphan

a) Aus 10-Camphylnitrosoharnstoff

In eine Lösung von 3 ml 4 n NaOH (0,012 Mol) und 10 ml Tetrahydrofuran tropft man unter Rühren mit einem Vibromischer bei 0° ein Gemisch von 1,125 g (5 mMol) 10-Camphylnitrosoharnstoff in 10 ml THF. Es entsteht eine rotbraune Lösung des 10-Diazocamphans. Bei der Darstellung werden 24,8 ml N_2 frei. Zur Gehaltsbestimmung an Diazocamphan wurden zu der

Lösung 15 ml 2 n H_2SO_4 getropft. Es entwickelten sich 86 ml N_2 , was einer Ausbeute von 77 % an Diazocamphan (bezogen auf den eingesetzten Nitrosoharnstoff) entspricht.

b) Darstellung von 10-Diazocamphan durch thermische Zersetzung des Li-Salzes des Tosylhydrazons des Apocamphan-1-Aldehyd.

3,02 g (0,01 Mol) Tosylhydrazon (vgl. 4.2.3.1.) wurden in 15 ml Tetrahydrofuran gelöst. Unter Kühlen wurden 20 ml Butyllithiumlösung in n-Hexan, die 0,65 Mol/l Butyllithium enthielt, zugegeben. Nach 3stündigem Stehen wurden die Lösungsmittel abgezogen und das zurückgebliebene Li-Salz im Vakuum über P_2O_5 einige Tage getrocknet.

Das Li-Salz wurde dann im Hochvakuum thermisch zersetzt, wobei die Apparatur vorher gründlich mit N_2 gespült wurde. Beim Erwärmen des Reaktionskolbens auf $80 - 100^\circ$ begann die Diazoverbindung überzudestillieren. Die Diazoverbindung wurde durch ein weites Rohr in eine Kühlfalle, die mit Methanol/Trockeneis gekühlt wurde, geleitet. Nach beendeter Destillation wurde N_2 in die Apparatur eingelassen. In die die Diazoverbindung enthaltende Kühlfalle wurde Isobutylen bzw. 2-Methyl-buten-(2) einkondensiert und die Lösung durch einen am Boden der Kühlfalle angebrachten Hahn in das mit N_2 gespülte Belichtungsgefäß abgelassen.

4.2.2. Belichtungen

4.2.2.1. In Tetrahydrofuran

a) Ansatz wie unter 4.2.1.4. beschrieben. Die von der wässrigen Phase abgetrennte Diazolösung in THF wurde mit festem KOH mehrere Stdn. getrocknet und anschließend in 2 Ansätzen belichtet. Das analytische Gaschromatogramm (Bedingungen wie unter 4.1.7.b, Säulentemp. 140°) zeigt 2 kleine Peaks (Ret.Zeit: 4,6 min = Camphan und 9 min = Camphanaldehyd) und zwei große (Ret.Zeit: 12,45 min und 12,7 min) im Verhältnis

1 : 1,4. Die beiden Substanzen wurden gaschromatographisch gemeinsam abgetrennt (Bedingungen wie unter 4.1.7., Säulentemp. 160°, Trägergas Wasserstoff, Gasgeschwindigkeit: 365 ml/min, Ret.Zeit: 42,8 min).

Das Gemisch zeigt im IR-Spektrum eine OH-Bande bei 3344 cm⁻¹.

Schmp. 75 - 100°

C ₁₀ H ₁₈ O (154,3)	Ber.: C 77,86	H 11,76
	Gef.: C 77,71	H 11,78

Zum Vergleich wurde eine kleine Probe 10-Camphylnitrosoharnstoff mit 10 ml 0,2 n NaOH in THF versetzt. Das analytische Gaschromatogramm (Bedingungen wie oben) dieser Lösung zeigt die beiden Peaks, bei 12,45 min und 12,7 min, im selben Verhältnis 1 : 1,4.

Die Äther 8'8-Dimethyl-1-Methoxy-bicyclo[2.3.1]-octan und 8'8-Dimethyl-1-Methoxy-bicyclo-[2.2.2]-octan, die aus der Reaktion 4.2.1.2. entstehen, haben bei diesen gaschromatographischen Bedingungen die Ret. Zeit 9,4 min bzw. 9,8 min und liegen im Verhältnis 1 : 1,2 vor. Daher könnte man annehmen, daß die oben entstandenen isomeren Alkohole (Verhältnis 1 : 1,4) ihnen direkt zuzuordnen sind. Durch Ätherspaltung konnte jedoch bewiesen werden, daß die Reihenfolge der Retentionszeiten und die Produktverhältnisse sich bei den Alkoholen umkehren.

Eine Probe 8'8-Dimethyl-1-Methoxy-bicyclo-[2.3.1]-octan wurde mit Jodwasserstoffsäure versetzt und am Rückfluß gekocht. Danach wurde mit Pentan extrahiert und die Pentanauszüge gut mit Wasser gewaschen. Die gaschromatographische Analyse (Bedingungen wie oben) zeigte, daß ein Peak mit Ret.Zeit 12,7 min entstanden ist.

Der selbe Versuch wurde mit 8'8-Dimethyl-1-Methoxy-bicyclo-[2.2.2]-octan durchgeführt. Das Gaschromatogramm zeigt einen Peak mit Ret.Zeit 12,45 min.

Eine Probe der isomeren Alkohole wurde - wie in Versuch 4.2.1.3. - mit NaH und CH₃I versetzt. Aus der gaschromatographischen Untersuchung ging hervor, daß 8'8-Dimethyl-1-Methoxy-bicyclo-[2.3.1]-octan und 8'8-Dimethyl-1-Methoxy-bicyclo-[2.2.2]-octan entstanden waren.

Damit entspricht der Alkohol mit Ret. Zeit 12,45 min dem 8'8-Dimethyl-bicyclo-[2.2.2]-octanol und der Alkohol mit Ret. Zeit 12,7 min dem 8'8-Dimethyl-bicyclo-[3.2.1]-octanol.

Bei der Umsetzung von 10-Diazocamphan in THF mit Eisessig zeigte die gaschromatographische Analyse (Bedingungen wie oben), daß sich drei Acetate gebildet hatten, wovon 7,5 % (Ret. Zeit 17,3 min) dem 10-Acetoxyamphan entsprachen. Die beiden anderen Peaks mit der Ret. Zeit 16,3 min (43,5 %) und 16,95 min (49 %) sind den isomeren umgelagerten Estern zuzuordnen. Es gelang nicht, sie durch präparative Gaschromatographie zu trennen.

b) Ansatz wie unter 4.2.1.4.a. In die Lösung von 10-Diazocamphan in THF wurde nach dem Vertrocknen mit festem KOH Natrium gepreßt und 30 min bei tiefer Temperatur stehen gelassen. Anschließend wurde in 2 Ansätzen belichtet. Das Gaschromatogramm (Bedingungen wie unter 4.2.2.1.a) zeigte einen Peak bei 4,6 min = Camphan, einen großen Peak bei 9 min = Camphanaldehyd und zwei kleinere bei 12,45 und 12,7 min (isomere Alkohole). Verhältnis Aldehyd/Alkohol = 3:1.

c) Ansatz wie unter 4.2.1.4.a. Bei der Darstellung der Diazoverbindung wie auch bei der Belichtung wurde unter Luftausschluß gearbeitet. Außerdem wurden die NaOH/THF-Lösung sowie die Lösung von 10-Camphyl-nitrosoharnstoff gründlich mit N₂ gespült. Das Gaschromatogramm (Bedingungen wie unter 4.2.2.1.a) zeigt einen großen Peak nach 4,6 min = Camphan und 3 kleinere Peaks nach 3 min = Camphanaldehyd, 12,45 und 12,7 min = isomere Alkohole. Der Gehalt an Camphan, Camphanaldehyd und isomeren Alkoholen war 72 %; 5,5 %; 20,2 % und 2,3 % eines nicht identifizierten Produkts. Abs. Ausbeute 35 % (Innerer Standard = CAMPHEN). Das Camphan wurde gaschromatographisch abgetrennt (Bedingungen wie unter 4.1.6., Säulentemp. 80°, Trägergas: Wasserstoff, Gasgeschwindigkeit: 100 ml/min, Ret. Zeit: 28,6 min). Schmp. 156°

Es ist mit dem aus Campher hergestellten Camphan identisch. Der Mischschmelzpunkt der beiden Präparate zeigt keine Depression

IR-Banden: 2990, 2960, 2954, 2888, 1465, 1391 (cm^{-1})

4.2.2.2. Belichtung von 10-Diazocamphan in Isobutylen und 2-Methylbuten-2

Das aus dem Li-Salz des Apocamphan-1-aldehyd-tosylhydrazons gewonnene 10-Diazocamphan (vgl. 4.2.1.4.b) wurde in 10 ml Isobutylen unter N_2 bei ca -30° belichtet. Nach 3 Stdn. war die N_2 -Entwicklung beendet. Das Reaktionsgemisch wurde in 10 ml Pentan aufgenommen und gaschromatographisch untersucht (Bedingungen wie unter 4.1.7.a, Säulentemp. 120°).

Das Gaschromatogramm zeigte einen kleinen Peak bei 15,6 min = Camphanaldehyd (3 %) und 2 größere bei 18,7 min = Reaktionsprodukt (30 %) und 25,9 min = isomere Alkohole (67 %).

Derselbe Versuch wurde mit 2-Methylbuten-2 durchgeführt. Das Gaschromatogramm (Bedingungen wie oben) zeigt Camphanaldehyd (4 %) bei 15,6 min, Reaktionsprodukt (26 %) bei 24,3 min und isomere Alkohole (70 %) bei 25,9 min.

4.2.3.1. Darstellung von Apocamphan-1-aldehyd ^{71,65)}

a) Eine Lösung von 7,5 g (0,05 Mol) 10-Hydroxycamphan (vgl. 4.2.3.3.) in 70 ml Eisessig wurde unter Rühren mit 7 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bei $80 - 90^\circ$ eine Stunde erwärmt. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und 3 mal mit je 20 ml Pentan extrahiert. Die Pentan-Lösung wurde 3 mal mit 10 %iger Na-Carbonatlösung gewaschen. Nach Einengen der Lösung wurde mit Semicarbazid, das Semicarbazon in wässriger alkoholischer Lösung gewonnen. Ausbeute: 5 g, Schmp.: 207° .

b) Das gewonnene Semicarbazon wurde mit 7 %iger Phosphorsäure versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde 3 mal mit je 20 ml Pentan extrahiert und die vereinigten Pentanextrakte 3 mal mit 10 %iger Na-Carbonat-Lösung gewaschen. Die Pentanlösung enthielt den Apocamphan-1-aldehyd. Seine Isolierung ist schwierig, da er an der Luft sich rasch zu Apocamphan-1-carbonsäure oxidiert.

Ret.Zeit: 9 min (Gaschromatographische Bedingungen wie unter 4.2.2.1.a)

Ret.Zeit: 15,7 min (Gaschromatographische Bedingungen wie unter 4.1.7.a, Säulentemp. 120°).

4.2.3.2. Darstellung des Tosylhydrazons des Apocamphan-1-aldehyds

Ansatz wie unter 4.2.3.1.a. Nach Einengen der Pentan-Lösung wurde der sirupöse Rückstand in 20 ml Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 9 g (0,0475 Mol) p-Toluolsulfonsäurehydrazid in 40 ml 10 %iger äthanolischer Essigsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde kurz auf 60° erwärmt und bei Zimmertemp. 3 Stunden stehen gelassen. Bei Zugabe von Wasser fiel das Tosylhydrazon aus, welches abfiltriert und aus Äther/Wasser umkristallisiert wurde. Ausbeute: 12,5 g (78 %).

Schmp.: 144 - 145° (Zers.)

$C_{17}H_{24}O_2N_2S$ (320,4)	Ber.	C 63,72	H 7,55	N 8,74
	Gef.	C 64,19	H 7,62	N 8,72

4.2.3.3. Darstellung von Camphan 72,65)

aus Campher und Semicarbazid

Schmp.: 156°

Ret.Zeit: 4,6 min (gaschromatographische Bedingungen wie unter 4.2.2.1.a)

4.2.3.4. Darstellung von 10-Hydroxycamphan 40,68,65)

aus Apocamphancarbonsäure und $LiAlH_4$

Ausbeute: 65 %

Schmp.: 198,5°

Ret.Zeit: 13,7 min (gaschromatographische Bedingungen wie unter 4.2.2.1.a)

4.2.3.5. Darstellung von 10-Chlorcamphan ⁷³⁾

7,89 g (0,03 Mol) frisch destilliertes Triphenylphosphin wurden unter Eiskühlung zu 40,2 ml (2,13 g Cl_2 = 0,03 Mol) einer gesättigten Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff (10 ml enthielten 0,53 g Cl_2) gegeben. Im Vakuum wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand sorgfältig getrocknet. Zu dem Triphenylphosphindichlorid, in 25 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst, wurden 2,3 g (0,015 Mol) 10-Hydroxycamphan und 2,5 g Triäthylamin gegeben. Danach wurde langsam auf dem Wasserbad 2 Stdn. erwärmt. Die Lösung färbte sich langsam dunkelbraun. Nach Abziehen des Lösungsmittels konnte das 10-Chlorcamphan aus dem Rückstand heraussublimiert werden.

Ausbeute: 2 g (78 %)

Schmp.: 89 - 92°

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$ (172,6)	Ber.	C 69,48	H 9,94	Cl 20,58
	Gef.	C 69,28	H 9,65	Cl 21,25

NMR: Singulett 3,48 ppm, Intens. 2,10 ($-\text{CH}_2-\text{Cl}$)

Multipllett 1,05 bis 1,8 ppm, Intens. 10,87 ($-\text{CH}_2-$, $\geq\text{CH}$)

Singulett 0,9 ppm, Intens. 6,30 ($>\text{C}(\text{CH}_3)_2$)

IR-Banden: 1475, 1455, 1440, 1375, 1360, 1300, 1270, 1200, 790,
725 (cm^{-1})

Ret.Zeit: 10,65 min (gaschromatographische Bedingungen wie unter 4.2.2.1.a)

4.2.3.6. Darstellung von 10-Bromcamphan

3,08 g (0,02 Mol) 10-Hydroxycamphan wurden zusammen mit 5,6 g Triphenylphosphin in 40 ml Dimethylformamid gelöst. Unter Rühren und Kühlen wurden

ca. 2 g Brom zugetropft, bis die Rotbraunfärbung im Reaktionsgemisch bestehen blieb. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das 10-Bromcamphan im Vakuum überdestilliert, wobei es in der Vorlage erstarrte.

Ansbeute: 1,7 g (46 %)

Schmp.: 59,5°

NMR Singulett 3,45 ppm, Intens. 2,3 ($-\text{CH}_2-\text{Cl}$)

Multiplett 1,1 bis 2,0 ppm, Intens. 9,4 ($-\text{CH}_2-$, >CH)

Singulett 0,92 ppm, Intens. 6,7 ($>\text{C}(\text{CH}_3)_2$)

IR-Banden: 1470, 1450, 1445, 1375, 1360, 1290, 1230, 1220, 1150,
840, 790 (cm^{-1})

Ret.Zeit: 15,7 min (gaschromatographische Bedingungen wie unter 4.1.7.a, Säulentemp. 140°).

Eine Probe 10-Bromcamphan wurde mit Li-Spänen in abs. THF und abs. Äther unter N_2 mehrere Stunden am Rückfluß gekocht. Es trat keine Reaktion ein. Das Gaschromatogramm zeigte, daß sich das Bromid nicht umgesetzt hatte. Es konnte kein zusätzlicher Peak gefunden werden.

4.2.4.1. Acetolyse von 10-Chlorcamphan

0,86 g (5 mMol) 10-Chlorcamphan wurden in 20 ml Eisessig zusammen mit 0,825 g (5 mMol) Ag-Acetat 24 Stdn. am Rückfluß gekocht. Durch gaschromatographische Untersuchung (Bedingung wie unter 4.2.2.1.a) konnte festgestellt werden, daß keine Umsetzungen zum 10-Acetoxyamphan stattgefunden hatte. Das Chlorid blieb unangegriffen, Ret.Zeit: 10,65 min.

4.2.4.2. Darstellung von 10-Acetoxyamphan

1,54 g (0,01 Mol) Hydroxyamphan wurden mit 16 ml Pyridin in 20 ml

Pentan gelöst. Unter Rühren und Diskühlung wurden 6 g (0,08 Mol) Acetylchlorid zugetropft und eine Stunde am Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Eiswasser versetzt und mit 4 n H_2SO_4 angesäuert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit ges. Na-Bicarbonat-Lösung gewaschen und mit Mg-Sulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das 10-Acetoxycamphan über eine Vigreux-Kolonne destilliert.

Ansbeute: 1,68 g (85 % d.Th.)

Sdp_(15mm) 112 - 114°

$C_{12}H_{20}O_2$ (196,2)	Ber.	C 73,53	H 10,29
	Gef.	C 73,55	H 10,39

NMR Singulett bei 4 ppm, Intens. 1,9 ($-CH_2-O-$)
 Singulett bei 1,95 ppm, Intens. 3,0 ($-CO-CH_3$)
 Multiplett bei 1,1 bis 1,8 ppm, Intens. 6,9 ($-CH_2-$ $\rightarrow$ $C-H$)
 Singulett bei 0,93 ppm, Intens. 6,0 ($>C(CH_3)_2$)

Ret.Zeit: 17,5 min (gaschromatographische Bedingungen wie unter 4.2.2.1.a)

4.2.5. Umsetzungen des 10-Chlorcamphans

a) mit Natrium 73)

1,72 g (0,01 Mol) 10-Chlorcamphan wurden zusammen mit 0,23 g (0,01 Mol) Natrium in 20 ml Dekalin 4 Stdn. auf Siedetemp. erhitzt. Die gaschromatographische Analyse (Bedingungen wie unter 4.2.2.1.a) der abdekontierten Lösung zeigte, daß sich sehr wenig 10-Chlorcamphan umgesetzt hatte. Aus dem Chromatogramm konnte man entnehmen, daß nach 4,6 min ein Peak entstanden war (Camphan).

b) mit $NaNH_2$

1,72 g (0,01 Mol) 10-Chlorcamphan wurden zusammen mit 0,78 g (0,02 Mol) $NaNH_2$ 3 Tage in 20 ml Dekalin am Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde

dann mit Wasser versetzt und die organische Phase mit verd. H_2SO_4 gewaschen. Die gaschromatographische Analyse zeigte, daß sich das Chlorid nicht umgesetzt hatte.

c) mit Natriumphenyl 75)

Zu einer Lösung von Ca. 0,01 Mol Natriumphenyl in 15 ml Toluol wurden unter N_2 bei 0° 0,86 g (0,005 Mol) 10-Chlorcamphan in 5 ml Toluol langsam zugetropft. Dann wurde auf 35° erwärmt und zuletzt auf 70° , wobei jeweils eine Probe des Reaktionsgemisches entnommen wurde. Nach Zersetzen mit Wasser und Waschen der organischen Phase mit verd. H_2SO_4 wurden die 3 Proben gaschromatographisch untersucht. Sie waren alle identisch, das 10-Chlorcamphan hatte sich nicht umgesetzt. Es konnte kein zusätzlicher Peak gefunden werden.

d) mit Amylnatrium 74)

Zu einer Suspension von 1,5 g (0,0654 Mol) Na-Pulver in 30 ml Toluol wurden unter N_2 -Atmosphäre und unter Rühren und Kühlen langsam 3 g (0,053 Mol) Amylchlorid in 10 ml Toluol getopft. Die Temperatur wurde während der Reaktion auf 18° gehalten. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1,72 g (0,01 Mol) 10-Chlorcamphan bei Zimmertemp. Das analytische Gaschromatogramm (Bedingungen wie unter 4.2.2.1.a) zeigte, daß sich das gesamte Chlorid umgesetzt hatte. Es erschien ein Peak bei 4,6 min (Camphan), ein weiterer bei 11,2 min. Die dem Letzteren entsprechende Substanz wurde gaschromatographisch abgetrennt (Bedingungen wie unter 4.1.7., Säulentemp. 170° , Trägergas: Wasserstoff, Gasgeschwindigkeit: 290 ml/min, Retentionszeit: 13,8 min).
Sdp. $226,5^\circ$

$C_{12}H_{18}$ (162,3)	Ber.	C 88,1	H 11,19
	Gef.	C 88,7	H 10,98

NMR Signal bei 7,2 ppm Phenylprotonen Intens. 5
Triplett bei 2,35 bis 2,7 ppm, Intens. 2 ($-CH_2-\text{C}_6\text{H}_5$)
Multipllett bei 0,9 bis 1,4 Intensität 11 - 12 ($-CH_2-$)

IR-Banden: 2900, 1585, 1480, 1450, 1370, 1025 (cm^{-1})

Es handelt sich um n-Hexylbenzol.

Literaturverzeichnis

- 1) H. MEERWEIN, van EMSTER, Ber. dtsch. Chem. Ges. 53, 1815 (1920)
- 2) H. MEERWEIN, van EMSTER, Ber. dtsch. Chem. Ges. 55, 2500 (1922)
- 3) F.P. NEVELL, E. de SALAS, C.L. WILSON, J. Chem. Soc. (London)
1939, 1188
- 4) A. STREITWIESER jun., Chem. Reviews 56, 571 (1956)
- 5) P.D. BARLETT "Non Classical Ions", W.A. BENJAMIN, Inc., New York 1965
P. de MAYO "Molecular Rearrangements" Interscience, New York, 1963
- 6) G.D. SARGENT, Quart. Rev. 20, 301 (1966)
H.C. BROWN, Chem. in Britain 2, 198, (1966)
- 7) S. WINSTEIN, D. TRIFAN, J. Amer. chem. Soc. 71, 2953 (1949)
- 8) S. WINSTEIN, D. TRIFAN, J. Amer. chem. Soc. 74, 1127, 1147, 1154 (1952)
- 9) S. WINSTEIN und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 87, 376, 381 (1965)
- 10) S. WINSTEIN, M. SHATAVSKY, C. NORTON, R. WOODWARD,
J. Amer. chem. Soc. 78, 592 (1956)
- 11) S. WINSTEIN, M. SHATAVSKY, C. NORTON, R. WOODWARD,
J. Amer. chem. Soc. 77, 4183 (1955)
- 12) F.W. SCHNELER, C. HANNA, J. Amer. chem. Soc. 4996 (1951)
- 13) E. COREY, J. CASANOVA, P.A. VATAKENCHERRY,
J. Amer. chem. Soc. 85, 169 (1963)
- 14) J.A. BERSON, A. REMANICK, J. Amer. chem. Soc. 86, 1749 (1964)
- 15) R. HUISGEN, Angew. Chem. 67, 439 (1955)
- 16) W. REUSCH, M. di CARLO, L. Traynor, J. org. Chemistry 26, 1711 (1961)
- 17) W.R. BAMFORD, T.S. STEVENS, J. Chem. Soc. (London) 1952, 4735
- 18) W.G. DAUBEN, F.G. WILLEY, J. Amer. chem. Soc. 84, 1497 (1962)
- 19) W. HÜCKEL, F. NERDEL, Liebigs Ann. Chem. 528, 57 (1937)
W. HÜCKEL, P. RIECHMANN, Liebigs Ann. Chem. 625, 1 (1959)
W. HÜCKEL, Liebigs Ann. Chem. 549, 201 (1941)
- 20) J.A. BERSON, Tetrahedron Letters (London) 16, 17 (1960)
- 21) H.C. BROWN, H.R. DECK, J. Amer. chem. Soc. 87, 5620 (1965)
- 22) G.J. PAFENMAIER, Diss. Abstr. 25 (4) 2.238-9 (1964)
- 23) L. FRIEDMANN, H. SHECHTER, J. Amer. chem. Soc. 81, 5.512 (1959)
- 24) J.W. POWELL, M.C. WHITING, Tetrahedron Letters (London) 7, 305 (1959)

- 25) R. SHAPIRO, J. DUNCAN, J. CLOPTON, J. Amer. chem. Soc. 89, 471 (1967)
- 26) D. BALTRAMÉ, C.A. BURTON, D. WITTAKER, Chem. and Ind. (London) 557 (1960)
P. BALTRAMÉ, C.A. BURTON, A. DUNLOP, D. WITTAKER,
J. Chem. Soc. (London) 1964, 658
C.A. BURTON, C. O'CONNER, Chem. and Ind. (London) 1182 (1965)
- 27) S. WINSTEIN et. al. J. Amer. chem. Soc. 87, 379 (1965)
- 28) S. WINSTEIN, E.C. FRIEDRICH, J. Amer. chem. Soc. 86, 2721 (1964)
- 29) D.V. BANTHORPE, D. WITTAKER, Quart. Rev. 20, 373 (1966)
- 30) A. STREITWIESER jun., J. org. Chemistry 22, 861 (1957)
- 31) W. HÜCKEL, D. HOLZWARTH, Liebigs Ann. Chem. 697, 69 (1966)
- 32) H. SCHÜTTE, Diss. Marburg /L. (1966)
- 33) G.E. GREAM, D. WEGE, Tetrahedron Letters (London) 6, 503 (1967)
- 34) J. BREDT, Liebigs Ann. Chem. 395, 26 (1913)
ebenda 437, 1 (1924)
- 35) G. WÄCHTERSCHÄUSER, Diss. Marburg /L. (1965)
- 36) W. KIRMSE, L. HOHNER, H. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem. 614, 19 (1958)
- 37) W. KIRMSE, ebenda 666, 9 (1963)
- 38) T.G. TRAYLOR, C.L. PERRIN, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4934 (1966)
- 39) W. WILT, C.A. SCHNEIDER, J. org. Chemistry 31, 1543 (1966)
- 40) K.B. WIBERG, B.B. LOWRY, J. Amer. chem. Soc. 85, 3188 (1964)
- 41) W. WILT, C.A. SCHNEIDER, Chem. and Ind. (London) 1963, 865
- 42) W. v. E. DOERING et. al., J. Amer. chem. Soc. 78, 3224 (1956)
- 43) H.M. FREY, ebenda 80, 5005 (1958)
- 44) K.B. KOPEKY, G.S. HAMMOND, P.A. LEEMARKER, ebenda 84, 1015 (1962)
- 45) B.S. RABINOVITCH, K.W. WATHINS, D.F. KING,
ebenda 87, 4960 (1965)
- 46) D.S. SKELL, R.C. WOODWORTH ebenda, 78, 4996 (1956)
- 47) G. HEMZBERG, J. SHOOSMITH, Nature (London) 183, 1801 (1959)
- 48) H.M. FREY, J. Amer. chem. Soc. 82, 5947 (1960)
- 49) B.S. RABINOVITCH, D.W. SETSER, J. Amer. chem. Soc. 83, 750 (1961)
- 50) B.S. RABINOVITCH, J.W. SIMMONS, J. Physic. chem. 68, 1322 (1964)
- 51) V. FRANZEN, H.J. JOSCHEK, Liebigs Ann. Chem. 633, 7 (1960)
- 52) H.E. ZIMMERMANN, D.H. DASKOVICH, J. Amer. chem. Soc. 86, 2149 (1964)
- 53) P.D. BARLETT, T.G. TRAYLOR, J. Amer. chem. Soc. 84, 3408 (1962)

- 54) H.M. FREY, Proc. Chem. Soc. 1959, 318
- 55) J.A. BELL, G.B. KISTIAKOWSKY, J. Amer. chem. Soc. 84, 3417 (1962)
- 56) C.H. de PUY, D.H. FROEMSDORF, J. Amer. chem. Soc. 82, 634 (1960)
- 57) M.O. FORSTER, H.M. ATTWELL, J. Chem. Soc. (London) 85, 1188 (1904)
- 58) H. MEERWEIN, L. GÉRARD, Liebigs Ann. Chem. 435, 174 (1924)
- 59) P. LIPP, Liebigs Ann. Chem. 399, 241 (1913)
- 60) S. BECKMANN, R. MEZGER, Chem. Ber. 89, 2738 (1956)
- 61) L. WOLFF, Liebigs Ann. Chem. 394, 86, 96 (1912)
- 62) M. VOGEL, J.D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. 88, 2262 (1966)
- 63) S. SMILES, T.P. HILDITCH, J. Chem. Soc. (London) 91, 522 (1907)
- 64) H. SUTHERLAND, R.L. SHRINER, J. Amer. chem. Soc. 58, 62 (1936)
- 65) W. HAEBLER, Diplomarb., Marburg /L. (1966)
- 66) E. WEDEKIND, D. SCHENK, R. STASSER, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 633 (1923)
- 67) P.D. BARLETT, L.H. KNOX, J. Amer. chem. Soc. 61, 3189 (1939)
- 68) Y. ASAHINA, Ber. dtsh. Chem. Ges. 67, 1202 (1934)
- 69) P. LIPP, Ber. dtsh. Chem. Ges. 57, 1071 (1924)
- 70) A. UFFER, E. SCHLITZER, Helv. Chim. Acta 31, 1397 (1948)
- 71) E. DOERING, M. FABER, M. SPRECHER, K. WIBERG,
J. Amer. chem. Soc. 74, 3000 (1952)
- 72) K. ALDER, E. WINDERMUTH, Liebigs Ann. Chem. 543, 41 (1940)
- 73) F.C. WITHURNE, A.H. POPKIN, H.J. BERNSTEIN,
J. Amer. chem. Soc. 63, 124 (1941)
- 74) A.A. MORTON, F. FALLWELL, J. Amer. chem. Soc. 59, 2387 (1937)
- 75) J.F. NOBIS, L.F. MOORMETER, Ind. Engng. Chem. 46.1, 539 (1954)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Kirmse, danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die stets gewährte wissenschaftliche Anleitung und Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Am 19. Oktober 1936 wurde ich als drittes Kind des Textil-Ingenieurs Gotthelf Haebler und seiner Ehefrau Lina Rosa, geborene Stastny in Porto (Portugal) geboren. Dort besuchte ich von 1942 bis 1945 die deutsche und anschließend von 1945 bis 1948 die portugiesische Volksschule.

Von 1948 an besuchte ich das portugiesische Gymnasium und bestand dort im Jahr 1956 die Abschlußprüfung. Im folgenden Jahr legte ich in Frankfurt am Main eine Ergänzungsprüfung ab und immatrikulierte mich anschließend im WS 1957/58 an der Philipps-Universität Marburg für das Fach Chemie. Im Februar 1961 bestand ich das Diplomchemiker Vorexamen. Im Mai 1964 legte ich das mündliche Diplomchemiker Hauptexamen ab.

Die vorliegende Arbeit wurde von Juni 1964 bis März 1967 im Organisch-chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg /Lahn unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Kirmse durchgeführt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Balli, Dimroth, Flasche, Hafner, Kamke, Kautsky, Kirmse, Kirsch, Kuhn, Mahr, Miller, Musso, Pfeil, Philipp, Schmid, Schmidt, Schultheis, Walcher und Witt.

